

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
ВЕЩЕСТВ

ТОМ  
I

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР



---

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р  
И Н С Т И Т У Т   Г О Р Ю Ч И Х   И   С К О П А Е М Ы Х

Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й   К О М И Т Е Т  
С О В Е Т А   М И Н И С Т Р О В   С С С Р   П О   Х И М И И  
И Н С Т И Т У Т   П Р И К Л А Д Н О Й   Х И М И И

Т Е Р М О Д И Н А М И Ч Е С К И Е  
С В О Й С Т В А  
И Н Д И В И Д У А Л Ь Н Ы Х  
В Е Щ Е С Т В

С П Р А В О Ч Н И К   В   Д В У Х   Т О М А Х

*Издание второе,  
полностью переработанное и расширенное*

П О Д   Р Е Д А К Ц И Е Й

*академика В. П. ГЛУШКО (ответственный редактор),  
Л. В. ГУРВИЧА, Г. А. ХАЧКУРУЗОВА, И. В. ВЕЙЦ  
и В. А. МЕДВЕДЕВА*

И З Д А Т Е Л Ь С Т В О   А К А Д Е М И И   Н А У К   С С С Р

---

---

Л. В. ГУРВИЧ, Г. А. ХАЧКУРУЗОВ, В. А. МЕДВЕДЕВ, И. В. ВЕЙЦ, Г. А. БЕРГМАН,  
В. С. ЮНГМАН, Н. П. РТИЦЕВА, Л. Ф. КУРАТОВА, Г. Н. ЮРКОВ, А. А. КАНЕ,  
Б. Ф. ЮДИН, Б. И. БРОУНШТЕЙН, В. Ф. БАЙБУЗ, В. А. КВАЛИВДЗЕ,  
Е. А. ПРОЗОРОВСКИЙ, Б. А. ВОРОБЬЕВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
ВЕЩЕСТВ

Т О М П Е Р В Ы Й

ВЫЧИСЛЕНИЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

М О С К В А 1 9 6 2

---

## АННОТАЦИЯ

Двухтомный Справочник содержит таблицы термодинамических свойств 335 газов, 44 жидкостей и 45 твердых веществ, всего 424 компонентов, образованных следующими 33 элементами и изотопами: H, D, T, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Br, Kr, Rb, Sr, Zr, J, Xe, Cs, Ba, Hg, Pb.

Термодинамические характеристики вычислены для интервала температур от 293,15 до 4000—20 000 °K. Приведены таблицы вириальных коэффициентов для 34 газов.

В томе I Справочника излагаются методы вычисления термодинамических свойств индивидуальных веществ, проведен критический анализ литературных данных по 1960 г. включительно о постоянных, необходимых для расчетов таблиц термодинамических свойств (молекулярных постоянных, теплотах образования и фазовых переходов, теплоемкостях, энергиях диссоциации и т. д.), дано обоснование выбора значений этих постоянных, принятых в Справочнике, а также оценки их величин в случаях, когда отсутствуют экспериментальные данные.

Том II Справочника содержит таблицы термодинамических свойств индивидуальных веществ. Все таблицы вычислены авторами Справочника по данным, принятым в I томе.

Основное назначение Справочника — обеспечить термодинамические расчеты процессов, протекающих при высоких температурах. Справочник может найти применение в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах институтов, конструкторских бюро, высших учебных заведений, а также при подготовке специалистов по химической термодинамике и теплофизике.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                       |    |
|-----------------------|----|
| Предисловие . . . . . | 11 |
| Введение . . . . .    | 19 |

### Часть 1

#### Методы вычисления термодинамических свойств индивидуальных веществ

|   |           |
|---|-----------|
| § 1. Общие соотношения между термодинамическими величинами . . . . .  | 27        |
| <i>Глава I. Энергетические состояния атомов и молекул . . . . .</i>   | <i>32</i> |
| § 2. Атомы . . . . .  | 32        |
| § 3. Двухатомные молекулы . . . . .   | 39        |
| § 4. Простые многоатомные молекулы . . . . .  | 56        |
| <i>Глава II. Статистические методы вычисления термодинамических функций идеальных газов. . . . .</i>                                | <i>69</i> |
| § 5. Введение . . . . .   | 69        |
| Раздел 1. Одноатомные газы . . . . .  | 72        |
| § 6. Вычисление термодинамических функций одноатомных газов . . . . .   | 72        |
| Раздел 2. Двухатомные газы . . . . .  | 78        |
| § 7. Метод непосредственного суммирования . . . . .   | 79        |
| § 8. Приближенные методы вычисления колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций . . . . .                      | 81        |
| § 9. Учет мультиплетности электронных состояний молекул в приближенных методах расчета . . . . .                                    | 95        |
| § 10. Учет возбужденных электронных состояний молекул в приближенных методах расчета . . . . .                                      | 102       |
| § 11. Общие соотношения и сравнение различных методов расчета . . . . .   | 106       |
| Раздел 3. Многоатомные газы . . . . .   | 111       |
| § 12. Приближенные методы расчета колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций . . . . .                        | 112       |
| § 13. Учет внутреннего вращения молекул при вычислении термодинамических функций газов . . . . .                                    | 121       |
| § 14. Учет мультиплетности и возбужденных электронных состояний молекул в приближенных методах расчета. Общие соотношения . . . . . | 123       |
| Раздел 4. Расчет таблиц термодинамических функций газов . . . . .   | 127       |
| § 15. Учет изотопного состава и спинов ядер при вычислении термодинамических функций . . . . .                                      | 127       |

|   |     |
|---|-----|
| § 16. Оценка точности таблиц термодинамических функций. Аппроксимация таблиц уравнениями. Справочная литература по термодинамическим функциям газов . . . . . | 131 |
| <i>Глава III. Методы вычисления термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях . . . . .</i>   | 138 |
| § 17. Общие соотношения . . . . .   | 138 |
| § 18. Определение термодинамических величин веществ в твердом и жидком состояниях по экспериментальным данным и по эмпирическим оценкам . . . . .             | 141 |
| § 19. Оценка точности термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях . . . . .   | 148 |
| <i>Глава IV. Термохимические величины . . . . .</i>   | 151 |
| § 20. Общие соотношения между термохимическими величинами. Согласованность и погрешности величин . . . . .  | 151 |
| § 21. Экспериментальные методы определения термохимических величин . . . . .  | 154 |
| § 22. Приближенные оценки термохимических величин . . . . .   | 159 |
| § 23. Справочная литература по термохимическим величинам . . . . .  | 160 |
| <br><b>Часть 2</b><br><b>Выбор исходных постоянных и вычисление таблиц термодинамических свойств</b>  |     |
| <i>Глава V. Кислород . . . . .</i>  | 163 |
| § 24. Молекулярные постоянные . . . . .   | 163 |
| § 25. Термодинамические функции газов . . . . .   | 174 |
| § 26. Термохимические величины . . . . .  | 178 |
| <i>Глава VI. Водород и его изотопы . . . . .</i>  | 181 |
| § 27. Молекулярные постоянные . . . . .   | 181 |
| § 28. Термодинамические функции газов . . . . .   | 189 |
| § 29. Термохимические величины . . . . .  | 193 |
| <i>Глава VII. Соединения водорода и его изотопов с кислородом . . . . .</i>   | 196 |
| § 30. Молекулярные постоянные . . . . .   | 196 |
| § 31. Термодинамические функции газов . . . . .   | 219 |
| § 32. Термохимические величины . . . . .  | 230 |
| <i>Глава VIII. Фтор и его соединения с кислородом . . . . .</i>   | 238 |
| § 33. Молекулярные постоянные . . . . .   | 238 |
| § 34. Термодинамические функции газов . . . . .   | 241 |
| § 35. Термохимические величины . . . . .  | 244 |
| <i>Глава IX. Хлор и его соединения с кислородом и фтором . . . . .</i>  | 249 |
| § 36. Молекулярные постоянные . . . . .   | 249 |
| § 37. Термодинамические функции газов . . . . .   | 258 |
| § 38. Термохимические величины . . . . .  | 263 |
| <i>Глава X. Бром и его соединения с кислородом, фтором и хлором . . . . .</i>   | 267 |
| § 39. Молекулярные постоянные . . . . .   | 267 |
| § 40. Термодинамические функции газов . . . . .   | 271 |
| § 41. Термохимические величины . . . . .  | 275 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>Глава XI.</i> Йод и его соединения с кислородом, фтором, хлором и бромом . . . . .    | 279 |
| § 42. Молекулярные постоянные . . . . .  | 279 |
| § 43. Термодинамические функции газов . . . . .  | 284 |
| § 44. Термохимические величины . . . . .   | 288 |
| <i>Глава XII.</i> Соединения водорода и его изотопов с галогенами . . . . .              | 292 |
| § 45. Молекулярные постоянные . . . . .  | 292 |
| § 46. Термодинамические функции газов . . . . .  | 300 |
| § 47. Термохимические величины . . . . .   | 305 |
| <i>Глава XIII.</i> Сера и ее соединения . . . . .  | 309 |
| § 48. Молекулярные постоянные . . . . .  | 310 |
| § 49. Термодинамические функции газов . . . . .  | 328 |
| § 50. Термохимические величины . . . . .   | 339 |
| <i>Глава XIV.</i> Азот и его соединения . . . . .  | 345 |
| § 51. Молекулярные постоянные . . . . .  | 346 |
| § 52. Термодинамические функции газов . . . . .  | 378 |
| § 53. Термохимические величины . . . . .   | 393 |
| <i>Глава XV.</i> Фосфор и его соединения . . . . .                                       | 402 |
| § 54. Молекулярные постоянные . . . . .  | 403 |
| § 55. Термодинамические функции газов . . . . .  | 420 |
| § 56. Термохимические величины . . . . .   | 429 |
| <i>Глава XVI.</i> Углерод и его соединения с кислородом . . . . .                        | 437 |
| § 57. Молекулярные постоянные . . . . .  | 438 |
| § 58. Термодинамические функции газов . . . . .  | 467 |
| § 59. Термодинамические свойства углерода в твердом и жидком состояниях . . . . .        | 477 |
| § 60. Термохимические величины . . . . .   | 481 |
| <i>Глава XVII.</i> Метан и галоидозамещенные метана . . . . .                            | 490 |
| Раздел 1. Молекулярные постоянные . . . . .  | 491 |
| § 61. Структурные параметры . . . . .  | 491 |
| § 62. Молекулы типа $CX_4$ . . . . .   | 492 |
| § 63. Молекулы типа $CX_3Y$ . . . . .  | 496 |
| § 64. Молекулы типа $CX_2Y_2$ . . . . .  | 509 |
| § 65. Молекулы типов $CX_2YZ$ и $CXYZV$ . . . . .  | 514 |
| Раздел 2. Термодинамические функции газов . . . . .                                      | 522 |
| § 66. Галоидозамещенные метана типа $CX_4$ . . . . .                                     | 524 |
| § 67. Галоидозамещенные метана типа $CX_3Y$ . . . . .                                    | 528 |
| § 68. Галоидозамещенные метана типа $CX_2Y_2$ . . . . .                                  | 534 |
| § 69. Галоидозамещенные метана типов $CX_2YZ$ и $CXYZV$ . . . . .                        | 539 |
| Раздел 3. Термохимические величины . . . . .   | 543 |
| § 70. Теплоты образования и энергии диссоциации метана и его галоидозамещенных . . . . . | 544 |
| <i>Глава XVIII.</i> Этилен и фтор-хлорзамещенные этилена . . . . .                       | 556 |
| Раздел 1. Молекулярные постоянные . . . . .  | 556 |
| § 71. Молекулы типа $C_2X_4$ . . . . .   | 556 |
| § 72. Молекулы типа $C_2X_2Y_2$ . . . . .  | 565 |
| § 73. Молекулы типов $C_2X_3Y$ и $C_2X_2YZ$ . . . . .                                    | 571 |

|  |            |
|--|------------|
| Раздел 2. Термодинамические функции газов . . . . .  | 581        |
| § 74. Этилен и его фтор- хлорзамещенные типа $C_2X_4$ . . . . .  | 581        |
| § 75. Фтор- и хлорзамещенные этилена типа $C_2X_2Y_2$ . . . . .  | 584        |
| § 76. Фтор- и хлорзамещенные этилена типов $C_2X_3Y$ и $C_2X_2YZ$ . . . . .  | 586        |
| Раздел 3. Термохимические величины . . . . .   | 588        |
| § 77. Теплоты образования и энергии диссоциации . . . . .  | 588        |
| <i>Глава XIX. Ацетилен и фторзамещенные ацетилена . . . . .</i>  | <i>595</i> |
| § 78. Молекулярные постоянные . . . . .  | 595        |
| § 79. Термодинамические функции газов . . . . .  | 601        |
| § 80. Термохимические величины . . . . .   | 604        |
| <i>Глава XX. Простейшие свободные радикалы углеводородов и их фтор- и хлорзамещенных . . . . .</i>   | <i>606</i> |
| § 81. Молекулярные постоянные . . . . .  | 606        |
| § 82. Термодинамические функции газов . . . . .  | 622        |
| § 83. Термохимические величины . . . . .   | 627        |
| <i>Глава XXI. Соединения углерода с серой, азотом и фосфором . . . . .</i>   | <i>636</i> |
| § 84. Молекулярные постоянные . . . . .  | 636        |
| § 85. Термодинамические функции газов . . . . .  | 649        |
| § 86. Термохимические величины . . . . .   | 654        |
| <i>Глава XXII. Кремний и его соединения . . . . .</i>  | <i>661</i> |
| § 87. Молекулярные постоянные . . . . .  | 662        |
| § 88. Термодинамические функции газов . . . . .  | 675        |
| § 89. Термодинамические свойства Si, SiO <sub>2</sub> и SiC в твердом и жидком состояниях . . . . .  | 681        |
| § 90. Термохимические величины . . . . .   | 685        |
| <i>Глава XXIII. Бор и его соединения . . . . .</i>   | <i>697</i> |
| § 91. Молекулярные постоянные . . . . .  | 699        |
| § 92. Термодинамические функции газов . . . . .  | 718        |
| § 93. Термодинамические свойства B, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и BN в твердом и жидком состояниях . . . . .   | 727        |
| § 94. Термохимические величины . . . . .   | 731        |
| <i>Глава XXIV. Алюминий и его соединения . . . . .</i>   | <i>750</i> |
| § 95. Молекулярные постоянные . . . . .  | 751        |
| § 96. Термодинамические функции газов . . . . .  | 762        |
| § 97. Термодинамические свойства Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> и AlN в твердом и жидком состояниях . . . . . | 767        |
| § 98. Термохимические величины . . . . .   | 772        |
| <i>Глава XXV. Бериллий и его соединения . . . . .</i>  | <i>786</i> |
| § 99. Молекулярные постоянные . . . . .  | 787        |
| § 100. Термодинамические функции газов . . . . .   | 793        |
| § 101. Термодинамические свойства Be, BeO, BeF <sub>2</sub> и BeCl <sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях . . . . .                                  | 797        |
| § 102. Термохимические величины . . . . .  | 801        |
| <i>Глава XXVI. Магний и его соединения . . . . .</i>   | <i>809</i> |
| § 103. Молекулярные постоянные . . . . .   | 809        |

|   |            |
|---|------------|
| § 104. Термодинамические функции газов . . . . .  | 816        |
| § 105. Термодинамические свойства Mg, MgO, MgF <sub>2</sub> и MgCl <sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях . . . . .     | 819        |
| § 106. Термохимические величины . . . . .   | 823        |
| <i>Глава XXVII. Кальций, стронций, барий и их окислы . . . . .</i>  | <i>830</i> |
| § 107. Молекулярные постоянные . . . . .  | 830        |
| § 108. Термодинамические функции газов . . . . .  | 842        |
| § 109. Термодинамические свойства Ca, CaO, Sr, SrO, Ba и BaO в твердом и жидком состояниях . . . . .                        | 844        |
| § 110. Термохимические величины . . . . .   | 847        |
| <i>Глава XXVIII. Литий и его соединения . . . . .</i>   | <i>859</i> |
| § 111. Молекулярные постоянные . . . . .  | 859        |
| § 112. Термодинамические функции газов . . . . .  | 868        |
| § 113. Термодинамические свойства Li, Li <sub>2</sub> O, LiH, LiOH, LiF и LiCl в твердом и жидком состояниях . . . . .      | 874        |
| § 114. Термохимические величины . . . . .   | 879        |
| <i>Глава XXIX. Щелочные металлы и соединения натрия и калия с фтором и хлором . . . . .</i>                                 | <i>891</i> |
| § 115. Молекулярные постоянные . . . . .  | 892        |
| § 116. Термодинамические функции газов . . . . .  | 900        |
| § 117. Термодинамические свойства Na, NaF, NaCl, K, KF, KCl, Rb и Cs в твердом и жидком состояниях . . . . .                | 903        |
| § 118. Термохимические величины . . . . .   | 907        |
| <i>Глава XXX. Цирконий, свинец, ртуть и их соединения . . . . .</i>   | <i>916</i> |
| § 119. Молекулярные постоянные . . . . .  | 916        |
| § 120. Термодинамические функции газов . . . . .  | 928        |
| § 121. Термодинамические свойства Zr, ZrO <sub>2</sub> , Pb, PbO и PbF <sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях . . . . . | 933        |
| § 122. Термохимические величины . . . . .   | 937        |
| <i>Глава XXXI. Инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и электронный газ (e<sup>-</sup>) . . . . .</i>                           | <i>945</i> |
| § 123. Термодинамические функции инертных газов . . . . .   | 945        |
| § 124. Термодинамические функции электронного газа . . . . .  | 945        |

### Часть 3

#### Приложения

|   |            |
|---|------------|
| <i>Приложение 1. Атомные веса, изотопный состав и спины ядер химических элементов, рассматриваемых в Справочнике . . . . .</i>                              | <i>949</i> |
| <i>Приложение 2. Принятые в Справочнике значения основных физических постоянных и переводных множителей для единиц энергии, объема и давления . . . . .</i> | <i>954</i> |
| <i>Приложение 3. Формулы для вычисления главных моментов инерции молекул . . . . .</i>  | <i>958</i> |
| <i>Приложение 4. Краткие сведения из теории молекулярных колебаний и формулы для расчета частот . . . . .</i>   | <i>973</i> |

|  |      |
|--|------|
| <i>Приложение 5. Учет межмолекулярных взаимодействий при вычислении термодинамических функций газов . . . . .</i>          | 986  |
| 1. Метод вычисления термодинамических функций реальных газов по уравнению состояния с вириальными коэффициентами . . . . . | 986  |
| 2. Методы определения вириальных коэффициентов . . . . .   | 989  |
| 3. Вычисление термодинамических свойств смесей реальных газов . . . . .  | 1002 |
| 4. $p - V - T$ -данные и вириальные коэффициенты некоторых газов . . . . .   | 1006 |
| <i>Приложение 6. Критические постоянные . . . . .</i>  | 1022 |
| Символы и обозначения, принятые в Справочнике . . . . .  | 1028 |
| Литература . . . . .   | 1034 |
| Авторский указатель . . . . .  | 1127 |
| Формульный указатель к I и II томам Справочника . . . . .  | 1149 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Первое трехтомное издание Справочника под названием «Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания» было выпущено Издательством АН СССР в 1956 г. Основное назначение Справочника заключалось в обеспечении термодинамических расчетов процессов, протекающих при высоких температурах. Работа над созданием Справочника, содержащего таблицы термодинамических функций и констант равновесия компонентов продуктов сгорания топлив, была начата в связи с тем, что известные из литературы термодинамические характеристики продуктов сгорания оказались недостаточными для расчета двигателей и выбора топлив.

Наиболее полные таблицы, опубликованные в начале пятидесятых годов, охватывали не более 50 компонентов, образованных максимально 10 элементами. Например, таблицы Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] содержат термодинамические функции 42 компонентов (в том числе находящихся в конденсированном состоянии), образованных 10 элементами (H, Li, B, C, N, O, F, Ar, Al, Cl). Данные этих таблиц выбраны из различных источников или рассчитаны, осреднены и распространены до 6000°. Эти таблицы были использованы и дополнены Ваничевым, составившим на основании литературных данных сводку таблиц энтальпий, истинных теплоемкостей, стандартных энтропий, упругостей паров и констант равновесия для 50 компонентов, в большинстве случаев до 6000° K [117a].

В 1954 г. была издана книга Цейзе «Термодинамика» [4384], в которой приводятся таблицы термодинамических свойств, опубликованные в периодической литературе до 1953 г. В связи с тем, что все таблицы приведены без каких-либо уточнений по сравнению с оригинальными работами, в том числе опубликованными в начале тридцатых годов, в книге содержится много устаревших и неточных данных. Таблицы перечисленных авторов либо охватывают малый температурный интервал, либо вычислены слишком приближенно (часто с использованием устаревших исходных данных), либо не охватывают многих компонентов продуктов сгорания. К этому времени были уточнены или определены впервые физические и термические константы для многих атомов и молекул, что наряду с достигнутым развитием статистических методов расчета термодинамических величин позволило вычислить более полные и точные таблицы термодинамических свойств для большего числа многофазных компонентов продуктов сгорания топлив.

В первом издании Справочника были представлены таблицы термодинамических величин для 234 компонентов (в том числе находящихся в конденсированном состоянии), образованных следующими 23 элементами и изотопами: H, D, T, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Br, J, Hg, Pb. Таблицы содержали основные компоненты продуктов сгорания, образованные наиболее вероятными сочетаниями перечисленных элементов. Принималось, что в продуктах сгорания могут встречаться все простейшие радикалы, образованные окислителями и горючими, хотя существование некоторых из них еще не подтверждено экспериментально. Исключались из рассмотрения неустойчивые образования, такие, как LiN, PF<sub>4</sub>, SF<sub>3</sub> и др. Учитывалась возможная ионизация лития, фтора, хлора, брома и йода (e<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>). Это существенно в связи с влиянием ионизации пламени на прохождение радиоволн при определенных условиях. По этой же причине были рассмотрены также атомы и ионы натрия, калия и кальция.

Из соединений атомов горючего с несколькими окислителями рассматривались лишь оксифториды (COF, COF<sub>2</sub>) и оксихлориды (COCl, COCl<sub>2</sub>) углерода, хотя известны еще и

другие соединения для углерода, например  $CF_nCl_m$ ,  $COFCl$ , а также соединения с несколькими окислителями атомов других горючих. Не рассматривались многочисленные неполностью замещенные фтор-, хлор- и фторхлорпроизводные углеводородов, а также довольно сложные соединения, образование которых вероятно по выходе продуктов сгорания из сопла двигателя при дальнейшем понижении их температуры.

Таким образом, рассмотренный в первом издании Справочника перечень компонентов, образованных 21 элементом, отнюдь не охватывал все образующиеся в камере сгорания компоненты продуктов сгорания, но, будучи много обширнее и точнее ранее составленных перечней, позволял производить более надежные расчеты, чем это было ранее возможно. Действительно, этот Справочник содержал таблицы термодинамических свойств 178 газообразных, 27 жидких и 29 твердых компонентов продуктов сгорания (электроны, ионы, атомы, радикалы и молекулы), всего 234 компонента, в том числе 48 одноатомных, 96 двухатомных, 49 трехатомных, 21 четырехатомный, 12 пятиатомных, 3 шестиатомных, 1 семиатомный, 2 десятиатомных, 1 двенадцатиатомный и 1 четырнадцатиатомный.

Для газообразных компонентов термодинамические свойства вычислялись для идеального газообразного состояния. Для конденсированных компонентов термодинамические свойства вычислялись в том случае, если температура сублимации или кипения компонента была не ниже  $1000^\circ K$  при давлении до  $100 \text{ атм}$ . Таблицы термодинамических функций вычислялись для температур 293,16, 298,16,  $400^\circ$  и далее через  $100^\circ$  до  $6000^\circ K$  для всех газообразных компонентов.

Приведенные в первом издании Справочника таблицы термодинамических свойств компонентов вычислялись заново с использованием наиболее достоверных исходных данных, опубликованных до 1954 г., а в ряде случаев, включая 1955 г. Справочник содержал впервые опубликованные таблицы термодинамических свойств свыше 100 веществ.

В последующие годы были изданы таблицы термодинамических функций и констант равновесия образования простых веществ 92 элементов (от Н до U), вычисленные Сталлом и Зинке [3894] на основании исходных данных, опубликованных до 1956 г. Эти таблицы были вычислены как для элементов в кристаллическом и жидком состояниях ( $298,15^\circ$  — точка кипения), так и для одноатомных и многоатомных газов в интервале  $298,15$ — $3000^\circ K$ .

За последние несколько лет начали проводиться расчеты термодинамических функций газов при температурах выше  $5000$ — $6000^\circ K$ , главным образом для газов, входящих в состав воздуха. Приближенные значения функций 9 веществ ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  и графит) при температурах до  $12\ 000^\circ K$  были опубликованы в 1955 г. Фиккеттом и Кауаном [1555, 1556], а функции 6 газов ( $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $NO$ ,  $NO^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^+$ ) для температур до  $25\ 000^\circ K$  Беккеттом и Харом [714]. Коллективом авторов под руководством Предводителя были сосчитаны таблицы термодинамических функций воздуха для температур от  $6000$  до  $12\ 000^\circ K$  и давлений от  $0,001$  до  $1000 \text{ атм}$  [334а]. К сожалению, в этой работе отсутствуют сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, образующих воздух. В работе этого же коллектива, опубликованной в 1959 г., приведены таблицы термодинамических функций воздуха и его компонентов ( $N$ ,  $O$ ,  $Ar$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $Ar^+$ ) для температур от  $12\ 000$  до  $20\ 000^\circ K$  и давлений от  $0,001$  до  $1000 \text{ атм}$  [335].

Следует также отметить издание в США различными ведомствами сборников, содержащих таблицы термодинамических функций различных групп веществ. Так, можно упомянуть третью серию таблиц Справочника Бюро стандартов США [3680], Справочник физико-химических и термодинамических свойств соединений титана и некоторых родственных соединений [3502а], термодинамических свойств окислов металлов [2564а] и т. д. Эти данные основаны главным образом на работах, опубликованных в периодической печати.

Предлагаемое второе издание Справочника существенно расширено по сравнению с первым изданием по количеству рассмотренных компонентов (424 по сравнению с 234) и интервалу температур. Справочник полностью переработан, проанализированы дополнительные литературные данные и учтены работы, опубликованные в 1955—1960 гг., а частично и в 1961 г. В частности, из 207 таблиц термодинамических свойств, приведенных в первом издании, 107 таблиц пересчитаны полностью и 43 частично. Тексты всех разделов переработаны полностью.

При подготовке Справочника было проведено тщательное изучение литературы, посвященной исследованиям спектров и строения молекул рассматриваемых веществ, калориметрическим исследованиям их теплоемкостей, теплот фазовых переходов, теплот образования, состава паров и других аналогичных свойств. В большом числе случаев экспериментальные данные, полученные в оригинальных работах, были обработаны вновь, что позволило уточнить значения молекулярных постоянных ряда веществ, их теплот образования, теплот сублимации и энергий диссоциации. Особое значение имеет пересчет термодинамических постоянных, благодаря которому все величины, приведенные в Справочнике, в том числе теплоты образования, энергии диссоциации и термодинамические свойства, образуют систему взаимно согласованных значений.

Для некоторых веществ, рассматриваемых в Справочнике, в литературе отсутствовали полностью или частично данные, необходимые для расчетов таблиц термодинамических свойств. В связи с этим в ряде лабораторий Советского Союза был проведен широкий комплекс исследований величин, необходимых для расчета таблиц термодинамических свойств веществ, рассматриваемых в настоящем Справочнике. В проведении этих исследований участвовали: лаборатория молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ (руководитель проф. В. М. Татевский), лаборатория молекулярной спектроскопии Государственного оптического института (руководитель проф. Б. С. Непорент), лаборатория электронографических исследований химического факультета МГУ (руководитель П. А. Акишин), лаборатория термодинамики и химии высокотемпературных процессов Института горючих ископаемых АН СССР (руководитель канд. техн. наук К. А. Никитин), лаборатория химической термодинамики химического факультета МГУ (руководитель чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимов), термодинамическая лаборатория им. Лугинина химического факультета МГУ (руководители проф. [М. М. Попов] и проф. С. М. Скуратов), лаборатория радиохимии химического факультета МГУ (руководитель проф. Ан. Н. Несмеянов), лаборатория физики низких температур Института физических проблем АН СССР и Всесоюзного научно-исследовательского института физико-технических и радио-технических измерений Комитета стандартов (руководитель чл.-корр. АН СССР П. Г. Стрелков), отдел тепловых измерений Харьковского государственного института мер и измерительных приборов Комитета стандартов (руководитель В. В. Кандыба) и термометрическая лаборатория Свердловского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии Комитета стандартов (руководитель канд. хим. наук Э. Н. Родигина). Результаты этих исследований обсуждаются в настоящем Справочнике, а также изложены в статьях, опубликованных в периодической литературе, и в отчетах [1—57].

Кроме того, авторами Справочника на основании различных теоретических соотношений и эмпирических закономерностей было выполнено большое число оценок молекулярных постоянных, термодинамических и термодинамических величин.

Справочник состоит из двух томов. В 1-й части I тома Справочника излагаются методы расчета таблиц термодинамических свойств веществ в жидком и твердом состоянии и в состоянии идеального газа, основные сведения об энергетических состояниях атомов и простых молекул, а также методы определения постоянных, необходимых для расчетов таблиц термодинамических свойств. Во 2-й части излагаются результаты исследований и приближенных оценок молекулярных постоянных, теплоемкостей и теплот фазовых переходов, а также термодинамических величин веществ, рассматриваемых в Справочнике. На основании критического анализа в специальных таблицах приводятся значения этих постоянных, принятые для последующего расчета таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ. В отдельных разделах описываются расчеты термодинамических функций газов, оценивается их точность и дается сравнение с литературными данными. В 3-й части приводится различный вспомогательный материал, в том числе значения основных физических постоянных, атомных весов и процентное содержание изотопов элементов, соотношения, связывающие между собой силовые постоянные и частоты колебаний молекул разных типов, а также произведения их главных моментов инерции и структурные параметры. В этой же части излагаются методы вычисления поправок к значениям термодинамических функций газов, учитывающих взаимодействие их молекул, и рассматриваются данные, необходимые для расчета этих поправок для 34 газов, а также критические постоянные ряда веществ и методы их оценки.

Компоненты про

| Горючее           | Окислитель                 |                    |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
|-------------------|----------------------------|--------------------|-------------------------------------|--|--|--|-------------------------------------|---|--|------------------------|-----------------|--|
|                   | Фтор F, F <sub>2</sub>     |                    |                                     |  |  | Кислород O, O <sub>2</sub>               |                                     |   |  | Азот N, N <sub>2</sub> |                 |  |
|                   | Атомность                  |                    |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
| 1                 | 2                          | 2                  | 3                                   | 4  | ≥5   | 2  | 3                                   | 4   | ≥5   | 2                      | 3               | ≥4   |
| H                 | H <sub>2</sub>             | HF                 |                                     |  |  | OH<br>OH <sup>+</sup><br>OH <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> O<br>HO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                     |  | NH                     | NH <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub><br>N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| D                 | D <sub>2</sub><br>HD       | DF                 |                                     |  |  | OD                                       | D <sub>2</sub> O<br>HDO             | D <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>HDO <sub>2</sub> |  |                        |                 |  |
| T                 | T <sub>2</sub><br>HT<br>DT | TF                 |                                     |  |  | OT                                       | T <sub>2</sub> O<br>HTO<br>DTO      |   |  |                        |                 |  |
| Li <sub>экт</sub> | Li <sub>2</sub>            | LiF <sub>экт</sub> |                                     |  |  | LiO                                      | Li <sub>2</sub> O <sub>экт</sub>    |   |  |                        |                 |  |
| Be <sub>экт</sub> |                            | BeF                | BeF <sub>2экт</sub>                 |  |  | BeO <sub>экт</sub>                       |                                     |   |  | BeN                    |                 |  |
| B <sub>экт</sub>  | B <sub>2</sub>             | BF                 | BF <sub>2</sub>                     | BF <sub>3</sub>                                  |  | BO                                       | BO <sub>2</sub>                     | B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                     | B <sub>2</sub> O <sub>3экт</sub>   | BN <sub>экт</sub>      |                 |  |
| C <sub>экт</sub>  | C <sub>2</sub>             | CF                 | CF <sub>2</sub><br>C <sub>2</sub> F | CF <sub>3</sub><br>C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | CF <sub>4</sub><br>C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> | CO<br>CO <sup>+</sup>                    | CO <sub>2</sub>                     |   | C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>  | CN                     |                 | C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>                    |
| Na <sub>экт</sub> |                            | NaF <sub>экт</sub> |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Mg <sub>экт</sub> |                            | MgF                | MgF <sub>2экт</sub>                 |  |  | MgO <sub>экт</sub>                       |                                     |   |  | MgN                    |                 |  |
| Al <sub>экт</sub> | Al <sub>2</sub>            | AlF                | AlF <sub>2</sub>                    | AlF <sub>3экт</sub>                              |  | AlO                                      | Al <sub>2</sub> O                   |   | Al <sub>2</sub> O <sub>3экт</sub>  | AlN <sub>экт</sub>     |                 |  |
| Si <sub>экт</sub> | Si <sub>2</sub>            | SiF                | SiF <sub>2</sub>                    | SiF <sub>3</sub>                                 | SiF <sub>4</sub>                                 | SiO                                      | SiO <sub>2экт</sub>                 |   |  | SiN                    |                 |  |
| P                 | P <sub>2</sub>             | PF                 | PF <sub>2</sub>                     | PF <sub>3</sub>                                  | PF <sub>5</sub>                                  | PO                                       |                                     |   | P <sub>4</sub> O <sub>6</sub><br>P <sub>4</sub> O <sub>8</sub><br>P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | PN                     |                 |  |
| S                 | S <sub>2</sub>             | SF                 | SF <sub>2</sub>                     |  | SF <sub>4</sub><br>SF <sub>6</sub>               | SO                                       | SO <sub>2</sub><br>S <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub>                                   |  | SN                     |                 |  |
| K <sub>экт</sub>  |                            | KF <sub>экт</sub>  |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Ca <sub>экт</sub> |                            |                    |                                     |  |  | CaO <sub>экт</sub>                       |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Rb <sub>экт</sub> |                            |                    |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Sr <sub>экт</sub> |                            |                    |                                     |  |  | SrO <sub>экт</sub>                       |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Zr <sub>экт</sub> |                            |                    |                                     |  |  | ZrO                                      | ZrO <sub>2экт</sub>                 |   |  |                        |                 |  |
| Cs <sub>экт</sub> |                            |                    |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Ba <sub>экт</sub> |                            |                    |                                     |  |  | BaO <sub>экт</sub>                       |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Hg                |                            | HgF                |                                     |  |  |  |                                     |   |  |                        |                 |  |
| Pb <sub>экт</sub> |                            | PbF                | PbF <sub>2экт</sub>                 |  |  | PbO <sub>экт</sub>                       |                                     |   |  |                        |                 |  |

Таблица 1

## дуктов сгорания

| О к с л и т е л ь        |                      |                      |  |  |  |  |   |  |
|--------------------------|----------------------|----------------------|--|--|--|--|---|--|
| Хлор Cl, Cl <sub>2</sub> |                      |                      |  | Прочие компоненты  |  |  |   |  |
| А т о м н о с т ь        |                      |                      |  |  |  |  |   |  |
| 2                        | 3                    | 4                    | ≥5   | 1  | 2  | 3  | 4   | ≥5   |
| HCl                      |                      |                      |  | e <sup>-</sup><br>H <sup>+</sup> , H <sup>-</sup><br>D <sup>+</sup> , T <sup>+</sup><br>He, N <sup>+</sup> | N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>NO, NO <sup>+</sup><br>NF, FO<br>ClO, ClF | N <sub>3</sub><br>O <sub>3</sub><br>NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O<br>HNO, NF <sub>2</sub>                     | NF <sub>3</sub>   |  |
| DCl                      |                      |                      |  | O <sup>+</sup><br>O <sup>-</sup> , F <sup>-</sup><br>Ne  | Br <sub>2</sub> , HBr<br>DBr, TBr<br>BrO   | FNO<br>HOCl<br>F <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O   |   |  |
| TCl                      |                      |                      |  | Cl <sup>-</sup><br>Ar<br>Br, Br <sup>-</sup><br>Kr<br>J, J <sup>-</sup><br>Xe                              | BrF, BrCl<br>J <sub>2</sub> , HJ<br>DJ, TJ<br>JO, JF<br>JCl, JBr                                       |  |   |  |
| LiCl <sub>эсм</sub>      |                      |                      |  | Li <sup>+</sup>  | LiH <sub>эсм</sub>   | LiOH <sub>эсм</sub>  |   |  |
| BeCl                     | BeCl <sub>2эсм</sub> |                      |  |  | BeH  |  |   |  |
| BCl                      | BCl <sub>2</sub>     | BCl <sub>3</sub>     |  |  | BH   | HBO<br>FBO   | HBO <sub>2</sub>  | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                       |
| CCl                      | CCl <sub>2</sub>     | CCl <sub>3</sub>     | CCl <sub>4</sub><br>C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> | C <sup>+</sup>   | CH<br>CP<br>CS   | C <sub>3</sub><br>CH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H<br>CS <sub>2</sub> , HCN<br>CHO, CHF<br>FCN, COF<br>COCl, OCS | CH <sub>3</sub><br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O<br>CH <sub>2</sub> F, CHF <sub>2</sub><br>C <sub>2</sub> HF, COF <sub>2</sub><br>COCl <sub>2</sub> , HFCO<br>COFCl | CH <sub>4</sub><br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>CBr <sub>4</sub> |
| NaCl <sub>эсм</sub>      |                      |                      |  | Na <sup>+</sup>  |  |  |   |  |
| MgCl                     | MgCl <sub>2эсм</sub> |                      |  | Mg <sup>+</sup>  | MgH  |  |   |  |
| AlCl                     | AlCl <sub>2</sub>    | AlCl <sub>3эсм</sub> |  | Al <sup>+</sup>  | AlH  |  |   |  |
| SiCl                     | SiCl <sub>2</sub>    | SiCl <sub>3</sub>    | SiCl <sub>4</sub>                                  |  | SiH<br>SiC <sub>m</sub>  | SiC <sub>2</sub><br>Si <sub>2</sub> C  |   |  |
| PCl                      |                      | PCl <sub>3</sub>     | PCl <sub>5</sub>                                   |  | PH<br>PS   |  | P <sub>4</sub>  | POF <sub>3</sub><br>POCl <sub>3</sub>                                |
|                          |                      |                      |  |  | SH   | H <sub>2</sub> S   | SOF <sub>2</sub>  | SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                                       |
| KCl <sub>эсм</sub>       |                      |                      |  | K <sup>+</sup>   |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  | Ca <sup>+</sup>  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  | Rb <sup>+</sup>  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  | Sr <sup>+</sup>  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  |  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  | Cs <sup>+</sup>  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  | Ba <sup>+</sup>  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  |  |  |  |   |  |
|                          |                      |                      |  |  |  |  |   |  |

Второй том Справочника содержит таблицы термодинамических свойств 335 газов, 44 жидкостей и 45 твердых веществ—всего 424 компонента, образованных следующими 33 элементами и изотопами: H, D, T, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Br, Kr, Rb, Sr, Zr, J, Xe, Cs, Ba, Hg, Pb.

В табл. 1 дана сводка 370 веществ, для которых приведены термодинамические характеристики, если рассматривать эти газообразные и конденсированные индивидуальные вещества как компоненты продуктов сгорания. В сводную таблицу не включены 42 галоидозамещенных метана и 12 галоидозамещенных этилена, для которых также составлены таблицы термодинамических характеристик.

Для всех рассмотренных в Справочнике компонентов, кроме  $Al_2O_3$ , вычислены термодинамические свойства для идеального газообразного состояния. Буквы *ж*, *т* справа от компонента в сводной таблице означают, что для этого компонента вычислены термодинамические свойства и для конденсированного состояния (жидкого, твердого). Для учета отклонения газов от идеального состояния при высоких давлениях и умеренных температурах приведены таблицы вириальных коэффициентов и их производных для 34 газов.

Термодинамические характеристики вычислены от 293,15 до 4000° К для 14 наименее стабильных газов, до 20 000° К для 22 газов ( $H$ ,  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $OH$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O$ ,  $N$ ,  $N^+$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $NO$ ,  $NO^+$ ,  $C$ ,  $C^+$ ,  $CO$ ,  $CO^+$ ,  $e^-$ ) и до 6000° К для всех остальных газов.

Расширенный состав веществ позволяет использовать Справочник не только для термодинамических расчетов тепловых двигателей различных схем, но и для многих других случаев протекания тепловых процессов.

Приведенные в Справочнике таблицы термодинамических свойств обладают различной точностью, поскольку точность постоянных, принятых в расчетах, различна для разных веществ. Для того чтобы характеризовать точность составленных таблиц, в Справочнике принята семибалльная система.

Справочник подготовлен коллективом сотрудников ИГИ АН СССР и ГИПХ ГК СМ СССР по химии под общим научным руководством академика В. П. Глушко. Главы I—V, VII, IX, XIV, XVI, XX—XXXI, Приложения 5 и 6, а также часть материалов глав VI, VII, X, XI подготовлены в ИГИ АН СССР. Главы VI, VII, X—XII, XV, XVII—XIX, Приложения 1, 2, 3 и 4 и часть материалов главы II подготовлены в ГИПХ ГК СМ СССР по химии. При написании этих глав в ГИПХ были использованы тексты по  $H$ ,  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $OH$ ,  $OH^+$ ,  $OH^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ , а также предварительные материалы по дейтерию, сере и их соединениям,  $C_2H_2$ ,  $C_2F_2$ , подготовленные в ИГИ АН СССР.

Основная работа по подготовке Справочника была выполнена Л. В. Гурвичем, Г. А. Хачкурузовым, В. А. Медведевым, И. В. Вейц, Г. А. Бергманом, В. С. Юнгманом, Н. П. Ртищевой, Л. Ф. Куратовой и Г. Н. Юрковым; ряд материалов Справочника был подготовлен А. А. Кане, Б. Ф. Юдиным, Б. И. Броунштейном, В. Ф. Байбузом, В. А. Квливидзе, Е. А. Прозоровским и Б. А. Воробьевым. Кроме того, в подготовке материалов для отдельных разделов принимали участие В. В. Кокушкин, И. С. Милевская, М. М. Новиков, Ф. В. Поспелов.

На Л. В. Гурвича, как ведущего автора Справочника, был возложен не только труд активного руководящего участия в составлении Справочника, но и основная тяжесть координации как работ в ИГИ и ГИПХ, так и экспериментальных исследований в ряде привлеченных организаций.

Усовершенствование статистических методов расчетов термодинамических функций газов и оценка их точности были выполнены Л. В. Гурвичем, В. С. Юнгманом, В. А. Квливидзе (ИГИ) и Б. И. Броунштейном, Г. А. Хачкурузовым, Г. Н. Юрковым (ГИПХ). Оценки отсутствующих в литературе значений постоянных, необходимых для расчетов таблиц термодинамических свойств, проводились в ИГИ Л. В. Гурвичем, И. В. Вейц, В. А. Медведевым, Г. А. Бергманом, В. С. Юнгманом, В. А. Квливидзе, Е. А. Прозоровским и в ГИПХ Г. А. Хачкурузовым, Б. Ф. Юдиным, А. А. Кане и И. С. Милевской. Расчеты таблиц термодинамических функций 198 газов были выполнены Н. П. Ртищевой и В. С. Юнгманом при участии Б. А. Воробьева (программирование расчетов на электронной счетной машине) под руководством Л. В. Гурвича, 137 газов в ГИПХ — Л. Ф. Куратовой и Г. Н. Юрковым под руководством Г. А. Хачкурузова. Таблицы термодинамических свойств 45 веществ в

конденсированных состояниях сосчитаны Г. А. Бергманом, таблицы вириальных коэффициентов и их производных для 34 газов — В. Ф. Байбузом. Вспомогательные таблицы термодинамических функций гармонического и ангармонического осциллятора и интерполяционные формулы для табулированных значений термодинамических свойств сосчитаны на БЭСМ АН СССР Б. А. Воробьевым и Н. П. Ртищевой.

Материалы 1-й части I тома подготовлены и написаны: Введение и глава I—Л. В. Гурвичем при участии В. А. Квливидзе (§ 2), В. С. Юнгмана (§ 3) и Г. А. Хачкурузова (§ 4); глава II — Л. В. Гурвичем и В. С. Юнгманом при участии Б. И. Броунштейна и Г. Н. Юркова (§§ 9,15,16), глава III — Г. А. Бергманом, глава IV — В. А. Медведевым при участии И. В. Вейц (§ 21).

Материалы 2-й части I тома подготовлены и написаны: разделы по молекулярным постоянным—И. В. Вейц (главы XVI, XX—XXVII), Л. В. Гурвичем (главы V, VIII, IX, атомы и часть молекул в главах XVI, XX—XXVII, главы XXVIII—XXX), Г. А. Хачкурузовым (главы VI, VII, XIII, XV, XVII—XIX), А. А. Кане (главы X—XII, часть материалов главы XIII, глава XVII), В. С. Юнгманом ( $H_2$  в главе VI, OH,  $OH^+$ ,  $OH^-$  в главе VII, глава XIV) при участии В. А. Квливидзе (постоянные атомов и одноатомных ионов в главах V, VI, XIV, XVI, XXII, XXIV—XXX), Е. А. Прозоровского ( $O_2$ ,  $O_2^+$  в главе V, OH в главе VII,  $F_2O$  в главе VIII,  $N_2$  и NO в главе XIV, CO и  $CO^+$  в главе XVI, NaF и KF в главе XXIX), Б. И. Броунштейна (главы X—XII), М. М. Новикова (ClF,  $Cl_2O$  и  $HOCl$  в главе IX, BeF, BeCl в главе XXV, PbO в главе XXX), И. С. Милевской (глава XIX), Ф. В. Поспелова (глава XVIII), В. В. Кокушкина ( $H_2O_2$ ,  $D_2O_2$  и  $HDO_2$  в главе VII);

разделы по расчетам термодинамических функций газов — Л. В. Гурвичем (главы V, VIII, IX, XVI, XX—XXX), Г. А. Хачкурузовым (главы VI, VII, XV, XVIII, XIX), В. С. Юнгманом ( $H_2$  в главе VI, OH,  $OH^+$ ,  $OH^-$  в главе VII, глава XIV), Г. Н. Юрковым (часть материалов по кислородным соединениям D и T главы VII, главы X—XII, часть материалов глав XIII, XV, XVIII, XIX) при участии В. А. Квливидзе (одноатомные газы в главах V, XIV, XVI, XXII, XXIV—XXX), Н. П. Ртищевой (подготовка материалов по расчетам и их сравнению с расчетными данными в главах V, VIII, IX, XX—XXX), Л. Ф. Куратовой (отдельные материалы глав XV, XVI—XIX), Б. И. Броунштейна (главы X—XII), Ф. В. Поспелова (подготовка отдельных материалов для главы XVIII);

разделы по термодинамическим свойствам веществ в твердом и жидком состояниях написаны Г. А. Бергманом (главы XVI, XXII—XXX);

разделы по термодинамическим величинам — В. А. Медведевым ( $O_3$  в главе V,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $D_2O_2$  в главе VII, главы VIII, IX, XIV, XVI, XX—XXX), Б. Ф. Юдиным ( $H_2O$  и  $D_2O$  в главе VII, главы X—XII, XV, XVII—XIX), Г. А. Бергманом (теплоты сублимации элементов, их фторидов и хлоридов в главах XXII, XXIV—XXX, PbO,  $SiO_2$  и  $ZrO_2$ ), Г. А. Хачкурузовым (главы VI, VII, XIII, XV, часть разделов глав XVII—XIX), И. В. Вейц (спектроскопические исследования энергий диссоциации в главах XVI, XX—XXVII), Л. В. Гурвичем (потенциалы ионизации и величины сродства к электрону атомов и молекул, за исключением главы XIV, спектроскопические исследования энергий диссоциации в главах V, VIII, IX, CO,  $CO^+$  в главе XVI, главах XXI, XXV, XXVI, XXVIII—XXX), В. С. Юнгманом (энергии диссоциации  $H_2$  в главе V, OH,  $OH^+$  в главе VI, двухатомных молекул в главе XIV). Глава XXXI написана В. С. Юнгманом.

Материалы 3-й части I тома подготовлены и написаны: Приложения 1 и 2 — Г. А. Хачкурузовым при участии Г. Н. Юркова, Приложение 3 — Л. Ф. Куратовой и Г. А. Хачкурузовым, Приложение 4 — В. В. Кокушкиным, Приложения 5 и 6 — В. Ф. Байбузом.

Общее редактирование Справочника проведено академиком В. П. Глушко (ответственный редактор), канд. химических наук Л. В. Гурвичем и канд. технических наук Г. А. Хачкурузовым. Редактирование разделов по молекулярным постоянным проведено канд. химических наук И. В. Вейц и разделов по термодинамическим постоянным — канд. химических наук В. А. Медведевым.

Расчетные работы по составлению таблиц термодинамических свойств, а также основные технические работы, связанные с подготовкой материалов Справочника, выполнены лаборантами ИГИ АН СССР И. Г. Байбуз, В. С. Шмелевой, Э. И. Сурковой, Н. Р. Симагиной,

Л. И. Коптевой, В. М. Кузнецовой, З. П. Филатовой и лаборантами ГИПХ Е. Г. Голанд, В. С. Павловой, В. В. Ивановой, Л. П. Серебренниковой, Т. А. Михалевой.

На первом этапе подготовки материалов для первого издания Справочника (1952—1953 гг.) научным руководителем темы был член-корреспондент АН СССР [А. Б. Чернышев], а ответственным исполнителем работы в ИГИ АН СССР (1952—1954 гг.) — В. В. Коробов, принимавший участие в предварительном анализе литературы по спектрам и термодинамике отдельных соединений, а также в расчетах термодинамических функций нескольких газов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ).

В контроле таблиц первого издания Справочника принимали участие доктор технических наук В. А. Ильинский, инженеры Е. А. Иванькова и Л. В. Чернякова.

Организация работ по созданию Справочника осуществлялась в ИГИ АН СССР заведующим лабораторией канд. техн. наук К. А. Никитиным, в ГИПХ — заведующим лабораторией канд. хим. наук И. П. Твердовским.

Ведущая роль в создании Справочника принадлежит сотрудникам лаборатории ИГИ АН СССР, выполнившим совместно с сотрудниками лаборатории ГИПХ Госкомитета по химии большую творческую работу. Опыт составления справочника термодинамических свойств, накопленный коллективами ИГИ—ГИПХ на протяжении десяти лет, будет использован в дальнейшем путем систематической работы над Справочником и периодическим выпуском дополнений.

Считаю приятным долгом выразить глубокую признательность дружному коллективу авторов Справочника, ведущему автору Справочника — Л. В. Гурвичу, руководителям лабораторий К. А. Никитину и И. П. Твердовскому и рецензентам Справочника чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимову, проф. С. М. Скуратову, оказавшему существенную помощь в редактировании разделов, посвященных выбору термодинамических величин, проф. В. М. Татевскому, ценными советами которого авторы пользовались на протяжении всей работы над Справочником, и чл.-корр. АН СССР П. Г. Стрелкову.

*В. П. Глушко*

## ВВЕДЕНИЕ

---

Одной из отличительных особенностей развития науки и техники за последние 20—25 лет является все более широкое изучение и практическое применение процессов, протекающих при высоких температурах и давлениях. Экспериментальное исследование этих процессов и их применение в технике — как правило, весьма сложное и дорогостоящее мероприятие. Поэтому любым экспериментальным работам в этой области должны предшествовать теоретические исследования для выяснения принципиальной возможности осуществления данного процесса и выбора наиболее благоприятных условий для его проведения.

При высоких температурах, когда кинетические факторы не играют существенной роли, теоретическое исследование процессов может быть проведено достаточно строго на основании термодинамических расчетов, если известны данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, принимающих участие в этих процессах. Этим объясняется непрерывно возрастающий за последние годы интерес к изучению термодинамических свойств веществ, в особенности газов, при высоких температурах, а также все более широкое применение термодинамических методов исследования в самых разнообразных областях науки и техники. Можно отметить, что большие успехи, достигнутые за последние годы в теплотехнике, нефтехимии, металлургии и некоторых других областях, непосредственно связаны с применением термодинамических расчетов.

Широкое внедрение термодинамических методов и открывающиеся в этой области перспективы требуют накопления данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, причем круг рассматриваемых веществ, а также диапазон температур, для которых необходимы соответствующие данные, непрерывно расширяются. Так, если до конца тридцатых годов для практических расчетов были необходимы главным образом данные о термодинамических свойствах обычных газов и простейших углеводородов в интервале температур от комнатной до 1500—3000° К, то к началу пятидесятих годов потребовались сведения о термодинамических свойствах десятков неорганических соединений при температурах до 5000—6000° К, а в последующие годы для расчетов высокотемпературных процессов оказались необходимыми данные для температур до 20 000—25 000° К.

Экспериментальные исследования термодинамических свойств индивидуальных веществ на основании калориметрических измерений возможны только для ограниченного интервала температур (в особенности для газов) и являются весьма сложной и трудоемкой задачей. Это обстоятельство могло бы существенно затруднить распространение термодинамических методов исследования различных процессов, однако в начале тридцатых годов в результате развития статистической физики и квантовой механики и благодаря успехам, достигнутым в изучении строения атомов и молекул, были созданы принципиально новые теоретические методы определения термодинамических свойств газов. Разработка этих методов позволила вычислять термодинамические свойства газов на основании изучения спектров и структуры молекул.

Высокая точность и относительная простота статистических методов расчета и возможность применения этих методов для вычисления термодинамических свойств газов при температурах, недоступных для калориметрических измерений, привели к тому, что в короткий срок были рассчитаны для широкого интервала температур таблицы термодинамических свойств нескольких десятков наиболее важных газов. Хотя разработанные методы позволяют вычислять термодинамические свойства газов только в состоянии идеального газа, это не приводит к существенному ограничению возможности применения вычисляемых

величин, поскольку в большинстве практических задач, в особенности при исследованиях высокотемпературных процессов, газы могут рассматриваться как идеальные. Кроме того, отклонения термодинамических свойств газов от свойств идеального газа в ряде случаев могут быть учтены при помощи специальных поправок.

Цель настоящего издания — создать Справочник термодинамических свойств индивидуальных веществ, необходимых для термодинамических исследований широкого круга различных теплотехнических и химических процессов при высоких температурах. По числу рассмотренных элементов (31) и общему числу веществ (335), а также по интервалу температур, для которых рассчитаны таблицы термодинамических свойств, данный Справочник существенно превосходит все справочники и сводки, известные в литературе (справочную литературу по термодинамическим функциям газов, веществ в твердом и жидком состояниях и теплотам образования см. в главах II—IV).

В отличие от большинства других справочников и сводок, имеющих компилятивный характер, все таблицы термодинамических свойств, приведенные в настоящем Справочнике, вычислены его авторами. Расчеты были выполнены на основании значений исходных постоянных, принятых в результате критического анализа данных, опубликованных в литературе до конца 1960 г. (частично были использованы также данные, опубликованные в 1961 г.). Выбор метода расчета в каждом случае определялся полнотой данных, необходимых для расчета. В Справочнике дано обоснование выбора всех постоянных, принятых в расчетах, описаны методы расчета, применявшиеся для каждого конкретного случая, а результаты расчетов сопоставлены с известными ранее в литературе. Для всех таблиц термодинамических функций и констант равновесия указана точность с учетом погрешности принятых в расчетах постоянных и примененных методов расчета. Для всех веществ, рассмотренных в Справочнике (за исключением  $Al_2O_3$ ), вычислены таблицы термодинамических свойств соответствующих идеальных газов.

В связи с тем, что в Справочнике рассматривается большое число труднолетучих веществ, для расчета равновесия реакций, протекающих с их участием, необходимы сведения о термодинамических свойствах этих веществ в твердом и жидком состояниях, а также о давлениях их паров. Поэтому в Справочник включены соответствующие данные для всех веществ, у которых давление паров достигает 100 *атм* при температурах выше 1000° К.

Справочник состоит из двух томов. В томе I дано краткое изложение теоретических и методических вопросов, связанных с расчетами таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ (часть 1), излагаются обоснования выбора постоянных, принятых для вычисления таблицы термодинамических свойств каждого вещества (часть 2), а также приведен некоторый вспомогательный материал, необходимый при расчетах термодинамических свойств (часть 3). Том II содержит 380 таблиц термодинамических свойств 335 веществ, а также 43 дополнительные таблицы, содержащие вириальные коэффициенты и их производные для 34 газов, коэффициенты в интерполяционных формулах для термодинамических свойств газов и некоторые другие данные.

**Содержание I тома Справочника.** В 1-й части I тома изложены методы расчета термодинамических свойств индивидуальных веществ. Эта часть состоит из четырех глав, в которых рассматриваются современные представления об энергетических состояниях атомов и молекул, необходимые для вычисления термодинамических функций газов методами статистической термодинамики; статистические методы вычисления термодинамических функций газов на основании данных о постоянных их молекул; методы вычисления термодинамических свойств веществ в твердом и жидком состояниях на основании результатов калориметрических измерений; термохимические величины, необходимые для расчетов термодинамических свойств веществ, методы их определения и оценок. Наряду с изложением указанных вопросов в этих главах рассматривается основная справочная литература, в которой могут быть найдены сведения о молекулярных постоянных, термодинамических свойствах и термохимических величинах.

Вторая часть I тома состоит из 27 глав (главы V—XXXI), в каждой из которых приводятся данные для соединений одного или нескольких близких по своим свойствам элементов. Эти главы состоят, как правило, из введения и четырех разделов, которые посвящены соответственно: а) энергетическим состояниям и постоянным атомов и молекул рассматриваемых

газов; б) расчетам термодинамических функций газов; в) термодинамическим свойствам веществ в конденсированном состоянии; г) теплотам образования, энергиям диссоциации и теплотам сублимации. В введениях к главам V—XXXII обсуждаются вопросы, связанные с определением круга соединений данного элемента, рассматриваемых в Справочнике, а также содержатся указания на то, какие другие соединения этого элемента могут играть существенную роль при высоких температурах в различных системах.

В разделах, озаглавленных «Молекулярные постоянные», дано обоснование выбора молекулярных постоянных соединений элементов, рассматриваемых в данной главе, а также энергетических уровней атомов этих элементов. Принятые значения постоянных сведены в специальные таблицы. В таблицах «Уровни энергии атома (иона)...» приводятся энергии возбуждения и статистические веса электронных уровней, учитывающихся при расчете термодинамических функций соответствующего одноатомного газа. В таблицах «Принятые значения молекулярных постоянных...» для двухатомных молекул приводятся значения частот колебания  $\omega_e$ , постоянных ангармоничности  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e \dots$ , вращательных постоянных  $B_e$ , постоянных взаимодействия  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , постоянных центробежного растяжения  $D_e$ , равновесных межатомных расстояний  $r_e$  и других постоянных для всех электронных состояний молекул данного газа, которые учитываются в последующих расчетах его термодинамических функций, а также энергии возбуждения этих состояний.

В аналогичных таблицах для многоатомных молекул даны значения соответствующих постоянных, когда они известны (кроме структурных параметров, которые приводятся не в таблицах, а в тексте), а также числа симметрии молекул и степень вырождения частот колебаний. Поскольку для большинства многоатомных молекул значения частот нормальных колебаний и вращательных постоянных неизвестны, в таблицах, как правило, даны значения основных частот  $\nu_n$  и произведений главных моментов инерции  $I_A I_B I_C$  (см. стр. 64 и 958).

Для многих веществ, рассматриваемых в Справочнике, экспериментальные данные о значениях постоянных их молекул, необходимых для расчета термодинамических функций, неизвестны. В этих случаях в указанных выше таблицах приведены значения постоянных, полученные авторами Справочника в результате различных приближенных оценок, а в текстах соответствующих разделов наряду с обоснованием выбора постоянных по экспериментальным данным описаны применявшиеся методы оценок.

В параграфах, озаглавленных «Термодинамические функции газов», приводятся указания о методе расчета функций газов, рассматриваемых в данной главе, и о точности вычисленных значений термодинамических функций. Постоянные в применявшихся расчетных формулах, вычисленные на основании принятых значений молекулярных постоянных этих газов, приведены в специальных таблицах, озаглавленных «Значения постоянных для расчета термодинамических функций...». В этих же параграфах кратко обсуждаются результаты расчетов термодинамических функций рассматриваемых газов, опубликованные в литературе, и в тех случаях, когда они существенно отличаются от значений, приведенных в соответствующих таблицах II тома настоящего Справочника, указываются причины расхождений и возможные источники ошибок.

Расчеты термодинамических свойств веществ в твердом и жидком состояниях обсуждаются в параграфах «Термодинамические свойства веществ в твердом и жидком состояниях», где излагаются результаты анализа экспериментальных данных, необходимых для проведения расчетов, а также результаты оценок, выполненных авторами Справочника. В специальных таблицах, озаглавленных «Принятые значения термодинамических величин...», приводятся значения энтропии  $S_{298,15}^\circ$  и изменения энтальпии  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ , уравнения для теплоемкости веществ в твердом и жидком состояниях, а также температуры и теплоты плавления и полиморфных превращений, если последние учитывались при расчете термодинамических свойств. В ряде глав параграф «Термодинамические свойства веществ в твердом и жидком состояниях» отсутствует в связи с тем, что в этих главах рассматриваются только вещества в газообразном состоянии.

Заключительный параграф каждой главы («Термохимические величины») посвящен выбору теплот образования и сублимации, а также энергий диссоциации и ионизации веществ, рассматриваемых в соответствующей главе. Принятые значения энергий диссоциации,

ионизации и теплот сублимации при  $0^\circ \text{K}$ , теплот образования при  $0; 293,15$  и  $298,15^\circ \text{K}$ , а также изменений энтальпии  $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  для всех веществ, рассматриваемых в каждой главе, приводятся в сводных таблицах в конце главы.

В 3-й части I тома приводятся принятые значения атомных весов и данные о распространенности и спинах атомных ядер стабильных изотопов элементов, рассматриваемых в Справочнике (Приложение 1), принятые значения основных физических постоянных и переводных множителей для единиц энергии (Приложение 2), формулы для вычисления главных моментов инерции молекул и их произведений по структурным параметрам (Приложение 3) и соотношения между частотами колебаний и силовыми постоянными многоатомных молекул для различных моделей силового поля молекул (Приложение 4). Формулы, приведенные в двух последних приложениях, использовались в настоящем Справочнике при оценках молекулярных постоянных и других расчетах. В Приложении 5 изложены методы вычисления поправок к значениям термодинамических функций идеальных газов при учете межмолекулярного взаимодействия; в этом же Приложении обсуждаются данные, необходимые для вычисления соответствующих поправок для 34 газов. Приложение 6 содержит сведения о критических постоянных ряда веществ, рассматриваемых в Справочнике.

**Содержание II тома Справочника.** Том II состоит из 380 таблиц термодинамических свойств 335 веществ; 4 таблиц коэффициентов в интерполяционных формулах, аппроксимирующих термодинамические свойства газов для температур от  $293,15$  до  $6000^\circ \text{K}$ ; 1 таблицы ядерных составляющих в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для веществ, рассматриваемых в Справочнике; 4 таблиц констант равновесия реакций диссоциации некоторых газов и 34 таблиц вириальных коэффициентов и их производных.

Каждая таблица термодинамических свойств газов содержит значения приведенного термодинамического потенциала  $\Phi_T^*$ , энтропии  $S_T^\circ$ , изменения энтальпии  $H_T - H_0^\circ$  и полной энтальпии  $I_T^\circ$ , а также  $\lg K_p$  и  $K_p$ , где  $K_p$  — константа равновесия реакции диссоциации или ионизации (последние отсутствуют в таблицах термодинамических свойств одноатомных незаряженных газов). Значения указанных термодинамических свойств приводятся для температур  $293,15^\circ; 298,15; 400$  и далее через  $100^\circ$  до  $6000^\circ \text{K}$ . Таблицы 22 газов содержат, кроме того, данные для температур выше  $6000^\circ \text{K}$  через  $200^\circ$  до  $10\,000^\circ \text{K}$  и далее через  $500^\circ$  до  $20\,000^\circ \text{K}$ . Все термодинамические функции идеальных газов приводятся для давления в  $1 \text{ атм}$  ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ ).

Для удобства интерполирования в таблицах приведены значения первых разностей для величин  $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $H_T - H_0^\circ$ ,  $I_T^\circ$  и  $\lg K_p$ .

В таблицах термодинамических свойств веществ в конденсированных состояниях приведены значения теплоемкости  $C_p^\circ$ , приведенного термодинамического потенциала  $\Phi_T^*$ , энтропии  $S_T^\circ$ , изменения энтальпии  $H_T - H_0^\circ$ , полной энтальпии  $I_T^\circ$ , логарифма давления насыщенных паров  $\lg p$  и давления паров  $p$ , а также значения первых разностей для  $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $H_T - H_0^\circ$ ,  $I_T^\circ$  и  $\lg p$ . Таблицы термодинамических свойств веществ в конденсированных состояниях содержат данные для температур  $293,15; 298,15; 400^\circ$  и далее через  $100^\circ$  до температуры, при которой давление паров достигает величины порядка  $100 \text{ атм}$ . В этих таблицах приводятся также значения термодинамических свойств при температурах плавления и полиморфных превращений вещества.

Значения всех термодинамических функций в таблицах термодинамических свойств выражены в  $\text{кал/моль}$  и  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ , константы равновесия и давления паров — в физических атмосферах ( $760 \text{ мм рт.ст.}$ ).

**Принятое расположение материала Справочника.** В распределении материала по главам V—XXXI тома I Справочника, а также в расположении таблиц II тома выдержан принцип, по которому составлены современные термохимические справочники (см. том II, рис. 1). В соответствии с этим вначале приводятся данные для кислорода, затем для водорода, его изотопов и их соединений с кислородом, затем следует гелий и другие элементы группы инертных газов, фтор и другие галогены и далее элементы всех групп Периодической системы вплоть до элементов первой группы. Для каждого элемента приводятся его соединения со всеми предыдущими, причем вначале следуют одноатомные соединения, затем двухатомные и т. д. по мере увеличения числа атомов в соединении.

Следует отметить, что этот порядок строго выдержан только в расположении таблиц II тома и в разделах «Термодинамические свойства веществ в конденсированных состояниях» и «Термохимические величины» глав I тома. В разделах «Молекулярные постоянные» и «Термодинамические функции газов» каждой главы вначале рассматриваются данные для одноатомных веществ, затем для двухатомных и в заключение для многоатомных соединений, причем внутри каждой группы последовательность изложения определяется характером материала; что касается распределения материала между главами, то, как правило, в каждой главе рассматриваются соединения одного элемента (или нескольких элементов, близких по своим свойствам). Исключениями являются соединения углерода, которые рассматриваются в шести главах, и галоидоводороды, которые выделены в отдельную главу.

**Принятая номенклатура химических соединений.** Для неорганических соединений, рассматриваемых в Справочнике, в основном выдержана номенклатура, соответствующая проекту номенклатуры неорганических соединений, разработанному Комиссией по терминологии химических соединений при Отделении химических наук АН СССР и доложенному на VIII Менделеевском съезде (см. [338a]). Отдельные отступления от этой номенклатуры сделаны для устранения громоздких наименований в тех случаях, когда это не может вызвать недоразумения. Так, для  $P_4O_6$  принято не рекомендованное Комиссией название четвертьшести окись фосфора, а тривиальное — трехокись фосфора.

Для органических соединений типа галоидозамещенных метана, этилена и ацетилена принята рациональная номенклатура, для остальных — тривиальные наименования. Последнее не может привести к ошибкам, так как в Справочнике отсутствуют соединения, содержащие более двух атомов углерода (исключениями являются  $C_3$  и  $C_3O_2$ ). Полный список всех наименований вместе с формулами соответствующих соединений приведен в указателе таблиц II тома.

**Принятая терминология и единицы измерения.** В Справочнике выдержаны обозначения и терминология, рекомендованные Международным союзом теоретической и прикладной химии (см. [367a]) и Международным союзом теоретической и прикладной физики (см. [2230, 2836, 3423]), за исключением тех случаев, когда эти рекомендации существенно отличаются от принятых в Советском Союзе. Сводка символов и обозначений, принятых в Справочнике, приведена в конце I тома.

Значения основных физических постоянных приняты в соответствии с работой Коэна, Дю-Мона, Лейтона и Роллетта, опубликованной в 1955 г. [1143], а также решениями XI Генеральной конференции по мерам и весам относительно абсолютной термодинамической температурной шкалы. Принятые значения постоянных и переводных множителей для единиц энергии приведены в Приложении 2.

В согласии с тем, как это принято в современной литературе по химической термодинамике и термохимии и в соответствии с рекомендацией Комиссии по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СССР (см. [344a]), в Справочнике все тепловые величины выражены в калориях на грамм-моль<sup>1</sup>, принимая следующее соотношение между калорией и абсолютным джоулем:

$$1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ абс. дж}$$

и атомные веса, выраженные в химической шкале (см. Приложение 1).

Значения всех термодинамических свойств рассчитаны для веществ, находящихся в стандартных состояниях. Под стандартным состоянием чистого твердого или жидкого вещества подразумевается его состояние при температуре  $298,15^\circ \text{K}$  и давлении 1 физическая атмосфера. За стандартное состояние газа при любой температуре принимается гипотетическое состояние, в котором его летучесть равна 1 *атм.* Для идеальных газов это состояние тождественно состоянию газа при давлении в 1 *атм.*

---

<sup>1</sup> Для элементов и одноатомных газов принимается, что грамм-моль тождествен грамм-атому.

**Нумерация литературных ссылок, уравнений и рисунков.** В настоящем Справочнике приводится единый алфавитный список литературы, которому предшествует список отчетов, по экспериментальным исследованиям, выполненным при подготовке настоящего Справочника. Список принятых сокращений журналов, а также русская транскрипция фамилий иностранных авторов основаны на рекомендациях Института научной информации АН СССР.

В Справочнике принята поглавная двойная нумерация уравнений, первая римская цифра указывает номер главы, вторая арабская — номер уравнения внутри главы, для уравнений в Приложении вместо римской цифры указывается буква «П» и номер приложения. Нумерация таблиц и рисунков сплошная по каждому тому. Для устранения возможных ошибок ссылки на таблицы II тома приводятся во всех случаях с указанием тома словами или номером тома в скобках после номера таблицы. Например: табл. 126 II тома Справочника или табл. 126 (II). В ссылках на таблицы I тома номер тома не указывается.

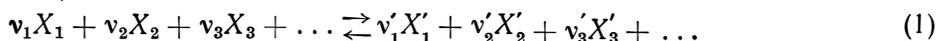
Часть 1

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ



## § 1. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Для теплотехнических расчетов, а также для расчетов химических процессов, протекающих при постоянном давлении<sup>1</sup>, необходимы сведения о двух термодинамических свойствах каждого вещества, принимающего участие в этих процессах: энтропии  $S_T$  и энтальпии  $H$ . Для расчетов равновесия химических реакций, а также для определения равновесных составов, устанавливающихся в результате тех или иных процессов в исследуемой системе, необходимы также сведения о константах равновесия всех независимых химических реакций, возможных в данной системе. В случае идеальных газов константа равновесия  $K_p$  химической реакции



( $v_i$  — число молей вещества  $X_i$ ), протекающей при постоянном давлении и температуре  $T$ , определяется формулой

$$K_p = \frac{p_{X'_1}^{v'_1} p_{X'_2}^{v'_2} p_{X'_3}^{v'_3}}{p_{X_1}^{v_1} p_{X_2}^{v_2} p_{X_3}^{v_3}}, \quad (2)$$

где  $p_{X_i}$  — равновесное парциальное давление вещества  $X_i$ <sup>2</sup>. Величина  $K_p$  может быть вычислена через значения изобарно-изотермического потенциала  $G_T^\circ$ , если последний известен для всех веществ, принимающих участие в данной реакции:

$$RT \ln K_p = -\Delta G_T^\circ = v'_1 G_T^\circ(X'_1) + v'_2 G_T^\circ(X'_2) + v'_3 G_T^\circ(X'_3) + \dots - v_1 G_T^\circ(X_1) - v_2 G_T^\circ(X_2) - v_3 G_T^\circ(X_3) \dots, \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная (см. Приложение 2),  $\Delta G_T^\circ$  — изменение изобарно-изотермического потенциала системы в результате реакции (1)<sup>3</sup>. Поскольку изобарно-изотермический потенциал  $G_T^\circ$ , в дальнейшем называемый просто термодинамическим потенциалом, связан простым соотношением с энтропией и энтальпией

$$G_T^\circ = H_T^\circ - S_T^\circ \cdot T, \quad (4)$$

для расчета константы равновесия реакции (1) вместо уравнения (3) имеем

$$R \ln K_p = \Delta S_T^\circ - \frac{\Delta H_T^\circ}{T}, \quad (5)$$

<sup>1</sup> Современные технические процессы, как правило, осуществляются при постоянном давлении. Если термодинамические свойства вещества при постоянном давлении известны, то соответствующие термодинамические свойства при постоянном объеме могут быть определены при помощи соотношений, приведенных на стр. 28.

<sup>2</sup> Для реальных газов парциальные давления в формуле (2) заменяются их летучестями  $f_{X_i}$ .

<sup>3</sup> Здесь и в дальнейшем под изменением какого-либо термодинамического свойства понимается разность между его значениями для суммы продуктов реакции и суммы исходных веществ. Значок  $^\circ$  означает, что соответствующая функция или ее изменение относятся к стандартному состоянию вещества.

где  $\Delta S_T^\circ$  и  $\Delta H_T^\circ$  — изменение энтропии и энтальпии системы при температуре  $T$  в результате реакции (1) и  $\Delta H_T^\circ$  является тепловым эффектом реакции при той же температуре.

Выше уже отмечалось, что экспериментальное определение термодинамических функций газов, в том числе энтропии и энтальпии — весьма сложная задача, практически невыполнимая в настоящее время при температурах выше  $1000^\circ \text{K}$ . Тем не менее значения термодинамических функций любого газа могут быть вычислены теоретически, если известны энергетические состояния его молекул. Термодинамические функции выражаются через статистическую сумму или суммы по состояниям молекул (или атомов для одноатомных газов). Статистическая сумма дается формулой

$$Q = \sum_i p_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $\varepsilon_i$  — энергия  $i$ -го уровня молекулы (атома),  $\varepsilon_0$  — энергия уровня, соответствующего минимальным значениям квантовых чисел,  $p_i$  — статистический вес  $i$ -го уровня,  $k$  — постоянная Больцмана (см. Приложение 2),  $T$  — температура газа.

В этом случае термодинамические функции одного моля идеального газа, состоящего из тождественных молекул (атомов) при постоянном давлении, связаны с величиной  $Q$  и ее производными следующими простыми соотношениями:

$$S_T^\circ = R \ln \frac{Q}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p, \quad (7)$$

$$H_T^\circ = H_0^\circ + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p, \quad (8)$$

$$G_T^\circ = H_0^\circ + RT \ln \frac{Q}{N}, \quad (9)$$

$$C_p^\circ = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_p, \quad (10)$$

где  $H_0^\circ$  — энтальпия газа при  $0^\circ \text{K}$  или нулевая энергия газа.

Хотя уравнения (7)—(10) позволяют вычислять только значения термодинамических функций газа при постоянном давлении, значения аналогичных функций при постоянном объеме: внутренняя энергия  $E_T^\circ$ , изохорно-изотермический потенциал  $F_T^\circ$  и теплоемкость при постоянном объеме  $C_v^\circ$  могут быть вычислены по соотношениям:

$$E_T^\circ = H_T^\circ - RT, \quad (11)$$

$$F_T^\circ = G_T^\circ - RT, \quad (12)$$

$$C_v^\circ = C_p^\circ - R. \quad (13)$$

Из уравнений (7)—(10) видно, что теоретические расчеты значений энтальпии  $H_T^\circ$  и термодинамического потенциала  $G_T^\circ$  через статистическую сумму, так же как экспериментальные измерения, основанные на третьем законе термодинамики, позволяют определять только разность между значениями этих функций при различных температурах, например между данной температурой и  $0^\circ \text{K}$ . Однако это обстоятельство не вносит какие-либо принципиальные затруднения в последующие расчеты, так как при исследованиях любых процессов необходимы не абсолютные значения энтальпии и термодинамического потенциала, а величины их изменения в результате химических реакций, протекающих в системе, или изменения температуры системы. В частности, для константы равновесия реакции (1) вместо формулы (3) можно получить другое соотношение, более удобное при расчетах термодинамических функций газов статистическими методами:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -\frac{\Delta(G_T^\circ - H_0^\circ)}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} = \Delta\Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^\circ}{T}, \quad (14)$$

где  $\Delta H_0^\circ$  — изменение энтальпии в результате химической реакции, или тепловой эффект реакции при  $0^\circ \text{ К}$ ,  $\Delta \Phi_T^*$  — изменение приведенного термодинамического потенциала

$$\Phi_T^* = - \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \quad (15)$$

при температуре  $T^\circ \text{ К}$ <sup>1</sup>.

Приведенный термодинамический потенциал  $\Phi_T^*$ , как это видно из уравнений (8), (9) и (15), пропорционален натуральному логарифму статистической суммы

$$\Phi_T^* = R \ln \frac{Q}{N}, \quad (16)$$

и его абсолютные значения могут быть вычислены, так же как значения энтропии  $S_T^\circ$  и теплоемкости  $C_p^\circ$ .

При расчетах термодинамических функций статистическая сумма может быть представлена произведением составляющих статистической суммы, связанных с поступательным движением частиц газа и их внутримолекулярными движениями. Соответственно термодинамические функции газа, пропорциональные логарифму статистической суммы и ее производным, равны сумме логарифмов составляющих статистической суммы, связанных с поступательным и внутримолекулярным движениями. Для идеальных газов составляющие поступательного движения являются простыми функциями температуры и давления газа (см. стр. 70), а внутримолекулярные составляющие существенным образом зависят от строения молекул или атомов газа<sup>2</sup>.

В тех случаях, когда соответствующие данные известны в результате экспериментальных исследований (например, в результате изучения спектров) или могут быть оценены теоретически, внутримолекулярные составляющие могут быть вычислены с той или другой степенью точности в зависимости от точности применяемого метода расчета. Соответствующие методы изложены в главе II.

Термодинамические функции веществ в конденсированных состояниях, в отличие от термодинамических функций газов, в настоящее время не могут быть вычислены теоретически и определяются на основании результатов калориметрических измерений их теплоемкости или изменения энтальпии, а также теплот фазовых и полиморфных превращений от  $0^\circ \text{ К}$  до рассматриваемой области температур. Поскольку при  $0^\circ \text{ К}$  теплоемкость и энтропия чистых веществ в кристаллическом состоянии равны нулю,

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{C_p^\circ}{T} dT + \sum_i - \frac{\Delta H^{(i)}}{T^{(i)}}, \quad (17)$$

где  $\Delta H^{(i)}$  и  $T^{(i)}$  — теплоты и температуры фазовых и полиморфных превращений. Однако энтальпия (и внутренняя энергия) твердых веществ, так же как газов, при  $0^\circ \text{ К}$  не равна нулю и не может быть измерена или вычислена. Поэтому измерения теплоемкости и теплот

<sup>1</sup> В отдельных работах вместо функции  $\Phi_T^*$  применяется несколько отличающийся приведенный потенциал, который может быть обозначен символом  $\Phi_T'$  и связан с рассмотренными выше функциями соотношением

$$\Phi_T' = - \frac{G_T^\circ - H_{298,15}^\circ}{T} = \Phi_T^* + \frac{(H_{298,15}^\circ - H_0^\circ)}{T}. \quad (15a)$$

Тогда для константы равновесия вместо уравнения (14) справедливо

$$R \ln K_p = \Delta \Phi_T' - \frac{\Delta H_{298,15}^\circ}{T}, \quad (14a)$$

где  $\Delta H_{298,15}^\circ$  — тепловой эффект реакции при  $298,15^\circ \text{ К}$ .

<sup>2</sup> Вопросы строения и энергетических состояний атомов и молекул рассматриваются в главе I.

фазовых и полиморфных превращений позволяют находить только разность энтальпии вещества при данной температуре и  $0^\circ \text{K}$ :

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p^\circ dT + \sum \Delta H^\circ. \quad (18)$$

После того как изменение энтальпии и энтропия вещества определены, значения приведенного термодинамического потенциала  $\Phi_T^*$  могут быть найдены из соотношений (15) и (4):

$$\Phi_T^* = S_T^\circ - \frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}. \quad (19)$$

Вопросы, связанные с расчетами термодинамических функций веществ в конденсированных состояниях на основании результатов калориметрических измерений, рассмотрены в главе III.

В начале настоящего раздела указывалось, что для проведения теплотехнических расчетов, а также расчетов равновесия химических процессов необходимы сведения о двух термодинамических свойствах каждого вещества — энтропии  $S_T$  и энтальпии  $H_T$ . Как подчеркивалось выше, теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволяют определять абсолютные значения только одной из этих величин, а именно энтропии. Определение абсолютного значения энтальпии вещества (твердого, жидкого или газообразного) невозможно, так как остается неизвестной его энтальпия при  $0^\circ \text{K}$  или какой-то другой температуре, которая могла бы быть принята за начало отсчета. Однако это не вносит каких-либо принципиальных трудностей в термодинамические расчеты, так как для их выполнения достаточно знать изменение энтальпии вещества в результате изменения температуры системы, т. е. величину  $H_T^\circ - H_0^\circ$ , и изменение энтальпии системы в результате протекания в ней химических процессов, т. е. значения  $\Delta H_T^\circ$ . Поэтому вместо абсолютных значений энтальпии можно использовать ее относительные значения, выбрав какую-то условную систему отсчета.

В современной литературе для выбора начала отсчета энтальпии индивидуальных веществ (так же как для определения их теплот образования) обычно принимается, что энтальпия элементов в стандартных состояниях при некоторой температуре  $T_0$  равна нулю. Под стандартным состоянием элементов понимается их устойчивое состояние при этой температуре и давлении в одну атмосферу. Тогда вместо абсолютной энтальпии  $H_T$ , определение которой невозможно, удобно ввести новую функцию, получившую в теплотехнической литературе название полной энтальпии  $I_T^\circ$ . Величина  $I_T^\circ$  равна теплоте образования данного вещества при температуре  $T$  из элементов в стандартных состояниях при температуре  $T_0$ :

$$I_T^\circ = \Delta H^\circ f_{T_0} + H_T^\circ - H_{T_0}^\circ, \quad (20)$$

где  $H_T^\circ$  и  $H_{T_0}^\circ$  — энтальпия вещества при температурах  $T$  и  $T_0$ ,

$$H_T^\circ - H_{T_0}^\circ = (H_T^\circ - H_0^\circ) - (H_{T_0}^\circ - H_0^\circ),$$

$\Delta H^\circ f_{T_0}$  — теплота образования вещества из элементов при  $T_0$  и  $p = 1 \text{ атм}$ .

За начало отсчета полных энтальпий обычно принимается одно из трех следующих значений температуры: 0; 293,15 или 298,15° K. В настоящем Справочнике, как в большинстве технических изданий, принято  $T_0 = 293,15^\circ \text{K}$ . Следовательно,

$$I_T^\circ = \Delta H^\circ f_{293,15} + H_T^\circ - H_{293,15}^\circ. \quad (21)$$

Из соотношений (5), (14), (20) видно, что для определения полной энтальпии  $I_T^\circ$  и констант равновесия реакции  $K_p$ , кроме значений термодинамических функций  $S_T^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$ , необходимы сведения о теплотах образования веществ из элементов в их стандартных состояниях  $\Delta H^\circ f_T$  и тепловых эффектах реакций, для которых вычисляются кон-

станты равновесия. Последние могут быть вычислены, если известны теплоты образования из элементов в стандартных состояниях всех веществ, участвующих в данной реакции, по соотношению

$$\Delta H_T^\circ = \Delta (\Delta H_T^\circ f) = \nu'_1 \Delta H_T^\circ f_T (X'_1) + \nu'_2 \Delta H_T^\circ f_T (X'_2) + \nu'_3 \Delta H_T^\circ f_T (X'_3) + \dots - \nu_1 \Delta H_T^\circ f_T (X_1) - \nu_2 \Delta H_T^\circ f_T (X_2) - \nu_3 \Delta H_T^\circ f_T (X_3) - \dots \quad (22)$$

Напомним, что если теплота образования данного вещества известна для температуры  $T_0$ , теплота его образования при любой другой температуре может быть найдена по соотношению

$$\Delta H_T^\circ f_T = \Delta H_{T_0}^\circ f_{T_0} + \Delta (H_T^\circ - H_{T_0}^\circ), \quad (23)$$

где  $\Delta (H_T^\circ - H_{T_0}^\circ)$  — разность изменения энтальпии от температуры  $T_0$  до температуры  $T$  для данного вещества и элементов в их стандартных состояниях.

Для расчета равновесных составов сложных смесей, устанавливающихся в системе в результате того или иного процесса, необходимы сведения о константах равновесия всех независимых реакций, возможных в данной системе. Число таких реакций равно числу веществ, входящих в систему, минус число элементов, образующих эти вещества (и электрон, если в реакции участвуют ионизованные газы). При составлении таблиц термодинамических свойств для большого круга веществ целесообразно вычислять константы равновесия всех соединений для одного из двух типов реакции: для реакций образования (или диссоциации) этих соединений из элементов в стандартных состояниях или для реакций диссоциации на атомы. В первом случае существенным преимуществом является то, что тепловой эффект соответствующей реакции равен теплоте образования вещества из элементов в стандартном состоянии и не зависит от данных для других веществ. Однако использование констант равновесия такого типа в высокотемпературных расчетах, когда элементы находятся в состояниях, отличных от их стандартного состояния, требует дополнительных данных о давлении насыщенных паров таких элементов. Кроме того, при расчете составов сложных смесей на электронных счетных машинах удобнее использовать константы равновесия реакций атомизации. Поэтому в настоящем Справочнике для всех двух- и многоатомных газов (кроме заряженных газов) приводятся константы равновесия их реакций диссоциации на атомы, тепловые эффекты которых равны теплотам диссоциации (или атомизации) молекул соответствующих газов. Для заряженных одноатомных и двухатомных газов приводятся константы ионизации соответствующего нейтрального или отрицательно заряженного газа, а для веществ в конденсированном состоянии — давления паров, являющиеся константой равновесия реакции сублимации или испарения. Очевидно, что в последнем случае

$$R \ln^* K_p = R \ln p = \Delta \Phi_T^* - \frac{\Delta H_{S_0}}{T}, \quad (24)$$

где  $\Delta \Phi_T^*$  — изменение приведенного термодинамического потенциала при испарении вещества,  $\Delta H_{S_0}$  — тепловой эффект реакции сублимации при  $0^\circ \text{K}$ .

Вопросы, связанные с определением теплот образования и теплот сублимации веществ, а также энергий их диссоциации и ионизации, рассматриваются в главе IV.

Настоящий раздел Справочника (главы I—IV) не претендует на полноту изложения соответствующих материалов. Как правило, в нем рассматриваются только вопросы, непосредственно связанные с расчетами таблиц термодинамических свойств, приведенных в томе II. Соответствующие разделы содержат также указания на основную литературу по каждому конкретному вопросу. Предполагается, что читатель знаком с курсами по физике, физической химии и термодинамике в объеме программ химических или теплотехнических вузов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> См., например, К и р е е в, Курс физической химии [225]; Б р о д с к и й, Физическая химия [99]; К а р а п е т ь я н ц, Химическая термодинамика [214].

# Глава I

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

---

При вычислении термодинамических функций газов через статистическую сумму (6) необходимы сведения о том, какими энергетическими состояниями могут обладать молекулы (или атомы) данного газа, а также об энергиях этих состояний  $\epsilon_i$  и их статистических весах  $p_i$ . В результате развития квантово-механических представлений о строении вещества и многочисленных исследований спектров за последние 30—40 лет были накоплены обширные сведения об энергетических состояниях многих атомов и молекул. Соответствующие данные, необходимые для расчетов термодинамических функций газов, рассматриваемых в настоящем Справочнике, приводятся во 2-й части I тома в разделах «Молекулярные постоянные». В настоящей главе будут даны общие представления об энергетических состояниях атомов и простых молекул, необходимые для применения статистических методов расчета термодинамических функций газов. Изложение вопросов, не связанных непосредственно с основным материалом последующих глав, может быть найдено в монографиях и оригинальных работах, ссылки на которые приводятся в тексте.

Материал главы разбит на три параграфа, посвященных атомам, двухатомным молекулам и простым многоатомным молекулам соответственно, поскольку энергетические состояния каждой из этих групп обладают рядом особенностей.

### § 2. АТОМЫ <sup>1</sup>

Энергетические состояния атомов <sup>2</sup> обусловлены движением их электронов, которое происходит в электрическом поле атомного ядра, являющемся полем центральных сил. Многообразие энергетических состояний атома и энергии переходов между этими состояниями зависят от числа электронов атома и их распределения в электронной оболочке. Как известно, состояния отдельного электрона атома однозначно характеризуются значениями четырех квантовых чисел электрона: главного квантового числа  $n$ , которое для каждого электрона может принимать любое целочисленное значение, большее нуля ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ); квантового числа орбитального момента количества движения электрона  $l$ , которое для данного  $n$  принимает целочисленные значения в пределах  $0 \leq l \leq n - 1$ ; магнитного квантового числа  $m_l$ , принимающего  $2l + 1$  значение ( $l, l - 1, \dots, -l$ ), и квантового числа спина электрона  $m_s$ , равного  $\pm 1/2$ . Энергия электрона зависит главным образом от величины квантового числа  $n$  и в меньшей степени от величины квантового числа  $l$ . Электроны, отличающиеся только значениями квантовых чисел  $m_l$  и  $m_s$ , в отсутствие внешнего магнитного или электрического поля обладают одинаковой энергией, а соответствующие им состояния являются вырожденными. Поэтому распределение электронов в электронной оболочке атома, или его электронная конфигурация, в отсутствие внешнего поля однозначно определяется значениями двух квантовых чисел,  $n$  и  $l$ , каждого электрона. Символическая запись электронной конфигурации атома может быть представлена в виде

$$n_1 l_1^a n_2 l_2^b n_3 l_3^c \dots, \quad (I.1)$$

где  $a, b, c, \dots$  — числа электронов с одинаковыми значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$ .

<sup>1</sup> Более полное изложение вопросов, рассматриваемых в настоящем параграфе, может быть найдено в монографиях Герцберга [150], Зоммерфельда [196], Шпольского [465], Ельшиевича [186] и Кондратьева [242].

<sup>2</sup> В настоящем Справочнике под атомами подразумеваются как собственно атомы, так и одноатомные ионы.

Согласно принципу Паули, два электрона атома не могут обладать одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ . Благодаря этому атом может иметь только 2 электрона с квантовым числом  $n = 1$  ( $l = 0$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_s = \pm 1/2$ ), 8 электронов с  $n = 2$  ( $l = 0$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_s = \pm 1/2$  и  $l = 1$ ,  $m_l = 1, 0, -1$ ;  $m_s = \pm 1/2$ ), 18 электронов с  $n = 3$  и т. д.

**Систематика электронных состояний атомов.** Каждой электронной конфигурации атома соответствует одно или несколько энергетических состояний. Число состояний соответствующих данной конфигурации, и тип каждого состояния могут быть однозначно определены на основании правил сложения векторов моментов количества движения отдельных электронов (или их квантовых чисел) при учете принципа Паули. Для большинства атомов, в частности для атомов легких элементов, взаимодействие между орбитальными моментами различных электронов атома и между моментами их спинов существенно превышает взаимодействие соответствующих моментов ( $l$  и  $s$ ) каждого отдельного электрона (случай связи Рассела — Саундерса). Электронные состояния таких атомов характеризуются величиной суммарного орбитального момента количества движения электронов атома  $L$  и суммарным моментом их спинов  $S$ , которые равны суммам векторов  $l_i$  и  $s_i$ . Полный момент количества движения электронов атома в данном состоянии,  $J$ , равен сумме векторов  $L$  и  $S$ . Квантовое число суммарного орбитального момента  $L$  может быть найдено на основании квантовых чисел  $l_i$  отдельных электронов по правилам сложения векторов, аналогичным образом квантовое число  $S$  может быть вычислено по квантовым числам  $m_s$ . Квантовое число  $J$  при данных значениях  $L$  и  $S$  принимает  $2S + 1$  значение<sup>1</sup>:  $|L + S|$ ,  $|L + S - 1|$ , ...,  $|L - S|$ .

Каждой паре значений  $L$  и  $S$  соответствует одно энергетическое состояние атома, которое называется его *электронным состоянием или термом*. Электронные состояния атома символически записываются в виде

$${}^{2S+1}L. \quad (I.2)$$

Величина  $2S + 1$  характеризует мультиплетность состояния или число его подсостояний, отличающихся значением квантового числа  $J$ . Состояния с  $S = 0$  называются синглетными состояниями, при  $S > 0$  состояния называются мультиплетными (дублетными, триплетными, квартетными, квинтетными и т. д.; им соответствуют значения  $2S + 1 = 2, 3, 4, 5, \dots$ , или  $S = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ ). В отсутствие внешнего магнитного или электрического поля каждое подсостояние с данным значением квантового числа  $J$  вырождено  $2J + 1$ -кратно, т. е. имеет статистический вес  $2J + 1$ . Поскольку  $J$  принимает значения  $|L + S|$ ,  $|L + S - 1|, \dots, |L - S|$ , статистический вес состояния  ${}^{2S+1}L$  равен  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

Строго говоря, это справедливо только, если спин ядра атома равен нулю, в противном случае полный момент количества движения атома равен  $J + I$ ,  $J + I - 1, \dots, J - I$ , где  $I$  — спин ядра атома; тогда статистический вес подсостояния с данным значением  $J$  равен  $(2J + 1)(2I + 1)$ , а статистический вес состояния  ${}^{2S+1}L$  равен  $(2L + 1)(2S + 1)(2I + 1)$ .

В случае связи Рассела — Саундерса энергия электронных состояний, связанных с одной и той же конфигурацией электронной оболочки, существенно зависит от величины квантовых чисел  $L$  и  $S$  и мало изменяется при изменении квантового числа  $J$ . Благодаря этому отдельные компоненты (подсостояния) мультиплетных состояний имеют близкие энергии возбуждения.

У атомов некоторых тяжелых элементов, например Pt и Pd, а также у атомов легких элементов в состояниях, соответствующих большим значениям квантового числа  $n$ , может быть другой тип связи между моментами количества движения отдельных электронов получивший название  $j-j$ -связи. В случае такой связи взаимодействие между орбитальными моментами различных электронов, а также между моментами их спинов, мало, и основную роль играет взаимодействие между орбитальным моментом количества движения и моментом спина каждого электрона. Результирующая этого взаимодействия — полный момент количества движения электрона  $j_i$  равен сумме векторов  $l_i$  и  $s_i$ , а его квантовое число  $j_i = l_i \pm 1/2$ . Полный момент количества движения электронов атома ( $J$ ) для  $j-j$ -связи равен сумме полных моментов  $j_i$  всех электронов, а его квантовое число  $J$  — сумме квантовых чисел  $j_i$ ,

<sup>1</sup> Если  $S > L$ , то  $J$  принимает  $2L + 1$  значение.

образованной по правилам сложения векторов <sup>1</sup>. Следует отметить, что при таком типе связи определенных значений квантовых чисел  $L$  и  $S$  не существует, однако общее число состояний атома, соответствующих данной конфигурации электронной оболочки, и квантовое число полного момента количества движения электронов  $J$  в каждом подсостоянии не зависят от типа связи. Основное различие состоит в относительном расположении электронных состояний, соответствующих данной конфигурации электронов атома <sup>2</sup>, а также в правилах отбора для оптических переходов, что не существенно для вопросов, рассматриваемых в Справочнике. Это позволяет применять систематику, соответствующую связи Рассела — Саундерса, при рассмотрении электронных состояний практически всех атомов <sup>3</sup>, в том числе атомов и ионов всех элементов, рассматриваемых в настоящем Справочнике.

Электронное состояние атома с минимальной энергией называется его *основным или нормальным состоянием*; энергия этого состояния в дальнейшем будет приниматься равной нулю <sup>4</sup>. Все остальные электронные состояния атома называются возбужденными состояниями, а разность в энергиях возбужденного и основного состояний — энергией возбуждения. Если одной электронной конфигурации соответствует не одно, а несколько электронных состояний атома, наименьшей энергией обладает, согласно правилу Гунда, состояние с бóльшей мультиплетностью, а при равных значениях  $S$  — с более высоким значением  $L$ . Об исключениях из этого правила см. [196], стр. 391.

В литературе по теории строения и по спектрам атомов и молекул состояния электронов с квантовыми числами  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  называются  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -,  $g$ -, ... состояниями <sup>5</sup>, а электронные состояния атомов со значениями  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$  принято называть  $S$ -,  $P$ -,  $D$ -,  $F$ -,  $G$ -,  $H$ -,  $I$ -,  $K$ -,  $L$ -, ... состояниями.

**Определение электронных состояний атомов.** Число и тип электронных состояний атома, соответствующих данной конфигурации его электронной оболочки, могут быть однозначно установлены на основании общих правил сложения моментов количества движения отдельных электронов атома и принципа Паули.

При сложении векторов моментов количества движения их взаимодействие в соответствии с изложенным выше во всех случаях может рассматриваться как соответствующее связи Рассела — Саундерса. Применение принципа Паули приводит к двум важным следствиям. Во-первых, квантовые числа суммарного орбитального ( $L$ ) и спинного ( $S$ ) моментов количества движения электронов, образующих заполненную электронную оболочку, всегда равны нулю; нулю равны также результирующие этих моментов для двух  $s$ -электронов, шести  $p$ -электронов, десяти  $d$ -электронов, четырнадцати  $f$ -электронов и т. д. <sup>6</sup> Во-вторых, число состояний атома, соответствующих данному числу электронов, различно в зависимости от того, являются ли эти электроны *эквивалентными* (т. е. имеют одинаковые значения квантовых чисел  $n$  и  $l$ ) или *неэквивалентными* (т. е. имеют отличающиеся значения по крайней мере одного из этих квантовых чисел).

<sup>1</sup> В случае  $j-j$ -связи вместо квантовых чисел электрона  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$  целесообразнее использовать квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $j$  и  $m_j$ , где  $m_j$  — квантовое число составляющей полного момента количества движения электрона  $j$  по направлению магнитного поля ( $m_j = j, j-1, \dots, -j$ ). Можно показать, что для данных значений  $n$  и  $l$  квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $j$  и  $m_j$  дают такое же число возможных состояний электрона, как квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ .

<sup>2</sup> Для  $j-j$ -связи характерна большая разница в энергиях состояний, являющихся для связи Рассела — Саундерса компонентами мультиплетных состояний.

<sup>3</sup> Связь  $j-j$  редко встречается в чистом виде; как правило, для нижних электронных состояний имеет место связь Рассела — Саундерса, а для состояний, связанных с переходом одного электрона на орбиты с высокими значениями главного квантового числа, преобладающую роль играет связь типа  $j-j$ .

<sup>4</sup> За нулевую энергию часто принимается энергия состояния, соответствующего удалению на бесконечное расстояние друг от друга атомного остатка и внешнего электрона. В этом случае энергия основного состояния равна потенциалу ионизации атома, взятому с обратным знаком. Очевидно, что энергии возбуждения всех состояний не зависят от начала отсчета.

<sup>5</sup> Электроны с соответствующими значениями квантового числа  $l$  часто называют  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронами.

<sup>6</sup> Соответственно результирующие квантовые числа и число состояний, образуемых  $x$ -электронами (эквивалентными), одинаковы, если число этих электронов равно  $n$  и  $m-n$ , где  $m$  — максимальное число электронов с данным значением  $n$  и  $l$ . Так, конфигурации  $p^2$  и  $p^4$  идентичны с этой точки зрения.

Рассмотрим определение многообразия электронных состояний атомов на примере атома азота. Электронная оболочка атома N состоит из семи электронов, наиболее глубокими состояниями этих электронов являются два  $1s$ -состояния, два  $2s$ -состояния и три  $2p$ -состояния; соответственно в основном состоянии атом азота имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Величины  $L$  и  $S$  для  $1s^2 2s^2$  электронов равны нулю и при определении электронных состояний, соответствующих конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^3$ , могут учитываться только три  $p$ -электрона из незаполненной оболочки<sup>1</sup>. Эти три электрона являются эквивалентными, так как для каждого из них  $l = 1$  и  $n = 2$ . Для иллюстрации общего случая рассмотрим вначале состояния, соответствующие трем неэквивалентным  $p$ -электронам (что возможно, когда электроны имеют отличающиеся квантовые числа  $n$ ), а уже затем определим, какие из этих состояний невозможны для эквивалентных электронов.

Таблица 2

Электронные состояния атомов для неэквивалентных электронов

| Конфигурация электронной оболочки | Электронные состояния  |
|-----------------------------------|--|
| $s s$                             | $^1S, ^3S$   |
| $s p$                             | $^1P, ^3P$   |
| $s d$                             | $^1D, ^3D$   |
| $p p$                             | $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$   |
| $p d$                             | $^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$   |
| $d d$                             | $^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$   |
| $s s s$                           | $^2S, ^2S, ^4S$  |
| $s s p$                           | $^2P, ^2P, ^4P$  |
| $s s d$                           | $^2D, ^2D, ^4D$  |
| $s p p$                           | $^2S, ^2P, ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$  |
| $s p d$                           | $^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$  |
| $p p p$                           | $^2S(2), ^2P(6), ^2D(4), ^2F(2), ^4S, ^4P(3), ^4D(2), ^4F$   |
| $p p d$                           | $^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(4), ^2G(2), ^4S, ^4P(2), ^4D(3), ^4F(2), ^4G$                                 |
| $p d f$                           | $^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(6), ^2G(6), ^2H(4), ^2I(2), ^4S, ^4P(2), ^4D(3), ^4F(3), ^4G(3), ^4H(2), ^4I$ |

Для определения квантовых чисел результирующих векторов орбитальных моментов трех электронов вначале должна быть найдена векторная сумма квантовых чисел двух векторов, а затем каждая из этих сумм сложена с квантовым числом третьего вектора. Таким образом, имеем  $1 \widetilde{+} 1 = 0, 1, 2$  (где  $\widetilde{+}$  знак векторного сложения) и  $1 \widetilde{+} 1 \widetilde{+} 1 = 1; 0, 1, 2$  и  $1 \ 2 \ 3$ . Каждому из найденных значений  $L$  соответствуют состояния с различными значениями  $S$ . Поскольку эти состояния связаны с тремя электронами, квантовое число  $S$  может принимать значения  $1/2, 3/2$  и  $1/2$ , а всего трем неэквивалентным  $p$ -электронам соответствуют два  $^2S$ -, шесть  $^2P$ -, четыре  $^2D$ -, два  $^2F$ -, одно  $^4S$ -, три  $^4P$ -, два  $^4D$ - и одно  $^4F$ -состояние. Для удобства определения электронных состояний образуемых каждой конфигурацией электронной оболочки атома, в табл. 2 приведены соответствующие данные для наиболее часто встречающихся случаев конфигураций неэквивалентных электронов. Аналогичные данные для эквивалентных электронов приведены в табл. 3.

Из табл. 2 и 3 видно, что в случае эквивалентных электронов число возможных состояний существенно меньше, чем для неэквивалентных электронов, так как благодаря одинаковому значению квантовых чисел  $n$  и  $l$  эти электроны должны иметь различные квантовые числа  $m_l$  или  $m_s$ . Например, в случае трех эквивалентных  $p$ -электронов невозможна одинаковая ориентация векторов их орбитальных моментов в пространстве, так как тогда они будут

<sup>1</sup> Аналогично при рассмотрении любых атомов и одноатомных ионов электроны заполненных оболочек могут не приниматься во внимание.

иметь одинаковые значения трех квантовых чисел ( $n$ ,  $l$  и  $m_l$ ) и, поскольку квантовое число  $m_s$  может принимать только два значения ( $\pm 1/2$ ), у атома окажется два электрона с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Таким образом, трем эквивалентным  $p$ -электронам не могут соответствовать состояния с  $L = 3$  ( $F$ -состояния).

Далее, из семи кватертных состояний, возможных в случае трех неэквивалентных  $p$ -электронов, трем эквивалентным электронам соответствует только одно  $^4S$ -состояние. Действительно, поскольку в кватертном состоянии проекции спинов всех электронов должны быть параллельными ( $2S + 1 = 4$  и  $S = 3/2$ ), а квантовые числа  $m_s$  равны, квантовые

Таблица 3

Электронные состояния атомов для эквивалентных электронов

| Конфигурация электронной оболочки | Электронные состояния  |
|-----------------------------------|--|
| $s^2$                             | $^1S$  |
| $p^2$                             | $^1S, ^1D, ^3P$  |
| $p^3$                             | $^2P, ^2D, ^4S$  |
| $p^4$                             | $^1S, ^1D, ^3P$  |
| $p^5$                             | $^2P$  |
| $p^6$                             | $^1S$  |
| $d^2$                             | $^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$  |
| $d^3$                             | $^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$                                 |
| $d^4$                             | $^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^5D$ |
| $d^5$                             | $^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$  |

числа  $m_l$  у этих электронов должны быть различными, равными 0, +1 и -1 соответственно, в связи с чем  $L = 0$ . Далее, из шести  $D$ -состояний, образуемых тремя неэквивалентными  $p$ -электронами, в случае эквивалентных электронов возможно только одно  $D$ -состояние, которому соответствует электронная оболочка, включающая два  $p$ -электрона с одинаковыми значениями трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  ( $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 1$  при  $m_s = \pm 1/2$ ) и третий электрон с другим значением квантового числа  $m_l$  ( $m_l = 0$ ).

Определение числа и типов всех состояний, образуемых эквивалентными электронами, требует дополнительного привлечения так называемых магнитных квантовых чисел и выходит за рамки наших задач. Для интересующих нас целей достаточны данные, приведенные в табл. 3. Согласно этим данным, в рассматриваемом случае трех эквивалентных  $p$ -электронов, кроме указанных  $^4S$ - и  $^2D$ -состояний, возможно только одно  $^2P$ -состояние. Нижним, или основным, из этих трех состояний в соответствии с правилом Гунда (см. стр. 34) и экспериментальными данными у атома азота является  $^4S$ -состояние.

Следует отметить, что если часть электронов незаполненных оболочек атома являются эквивалентными, а часть нет, для определения соответствующих электронных состояний находятся отдельно результирующие моменты каждой группы атомов, а затем в соответствии с общими правилами — суммы этих результирующих моментов.

Мы рассмотрели состояния атома азота, связанные с такой конфигурацией электронной оболочки когда все электроны занимают наиболее глубокие орбиты. Однако подавляющая часть электронных состояний атомов связана с возбуждением электронов, когда один или несколько электронов находятся в состояниях с значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$  более высокими, чем в основном состоянии. Для того чтобы различать состояния, соответствующие различным конфигурациям электронной оболочки атомов, перед символом терма часто приводится конфигурация электронной оболочки; так, основное состояние атома азота может быть записано как  $1s^2 2s^2 2p^3 ^4S$ -состояние, или, опуская конфигурацию заполненных оболочек, как состояние  $2p^3 ^4S$ .

При возбуждении одного электрона атома или иона возникают одна или несколько групп электронных состояний или термов. Число таких групп зависит от конфигурации электронной оболочки иона, который образуется при удалении электрона на бесконечное расстояние от ядра атома. Так, у атома азота при возбуждении одного  $p$ -электрона возникают три группы состояний, которые могут быть записаны следующим образом:  $2s^2 2p^2 ({}^3P) nl$ ;  $2s^2 2p^2 ({}^1S) nl$  и  $2s^2 2p^2 ({}^1D) nl$ , где  $n$  и  $l$  — значения соответствующих квантовых чисел возбужденного электрона, причем  $n \geq 3$  и  $0 \leq l \leq n - 1$ . Приведенные в скобках символы состояний являются электронными состояниями иона  $N^+$ , имеющего электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

С увеличением квантовых чисел  $n$  и  $l$  возрастают энергии возбуждения соответствующих состояний атома, причем при  $n \rightarrow \infty$  энергии возбуждения состояний данной группы стремятся к определенному пределу, величина которого различна для каждой группы. Энергия нижнего предела, соответствующего основному состоянию иона, называется *потенциалом ионизации данного атома* и равна энергии, необходимой для удаления на бесконечное расстояние друг от друга электрона и образующегося при ионизации иона (в основном электронном состоянии). Энергии пределов других состояний равны энергии, необходимой для ионизации атома с одновременным образованием иона в возбужденном состоянии, соответствующем данной группе. Так, у атома азота приведенные выше группы состояний имеют ионизационные пределы с энергией в 117345, 132660 и  $\sim 150\,000$   $см^{-1}$  (см. § 51), которые соответствуют ионизации атома азота с образованием иона  $N^+$  в  ${}^3P$ -,  ${}^1D$ - и  ${}^1S$ -состояниях соответственно<sup>2</sup>.

Очевидно, что число и тип электронных состояний в каждой группе термов могут быть определены на основании правил сложения моментов количества движения, как это делалось ранее. Так, группа состояний  $2s^2 2p^2 ({}^3P) nl$  атома азота состоит из дублетных и квартетных термов со значениями  $L = 1$  при  $l = 0$  и  $L = l + 1$ ;  $l$ ;  $l - 1$  при  $l \geq 1$ <sup>3</sup>. Например, значениям  $n = 5$  и  $l = 4$  (электронная конфигурация  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 5g$ ) соответствуют состояния  ${}^2F$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^2G$ ,  ${}^4G$ ,  ${}^2H$  и  ${}^4H$ . Группа термов  $2s^2 2p^2 ({}^1D) nl$  состоит из дублетных термов (суммарный спин двух  $2p$ -электронов иона  $N^+$  равен нулю) со значениями  $L = 2$  при  $l = 0$ ;  $L = 1, 2, 3$  при  $l = 1$  и  $L = l \pm 2, l \pm 1, l$  при  $l \geq 2$  и т. д.

Кроме групп термов связанных с возбуждением одного внешнего электрона, атомы имеют большое число групп состояний, обусловленных одновременным возбуждением двух или нескольких внешних электронов, а также электронов заполненных оболочек. Так, атом азота при возбуждении двух  $2p$ -электронов имеет электронную конфигурацию  $2s^2 2p n_1 l_1 ({}^{2S_1+1}L) n_2 l_2$ ; значениям  $n_1 = 3$  и  $l_1 = 0$  тогда соответствуют группы состояний  $2s^2 2p 3s ({}^1P) n_2 l_2$  и  $2s^2 2p 3s ({}^3P) n_2 l_2$ . Другие группы возникают при одновременном возбуждении одного  $2s$ - и одного  $2p$ -электронов и т. д.; так, случаю  $n_1 = 2, l_1 = 1$  соответствуют шесть групп состояний с конфигурацией  $1s^2 2s 2p^3 ({}^{2S_1+1}L) nl$ , где  ${}^{2S_1+1}L = {}^3S, {}^5S, {}^3P, {}^5P, {}^3D$  и  ${}^5D$ .

**Определение энергий возбуждения электронных состояний атомов.** Из изложенного видно, что число возможных электронных состояний атомов, их тип, а следовательно, и статистический вес  $p_i$  могут быть определены без каких-либо экспериментальных данных на основании анализа конфигурации электронных оболочек данного атома. В то же время теоретический расчет энергий возбуждения всех состояний атомов, также возможный при использовании методов квантовой механики, является практически настолько сложной задачей, что может быть доведен до численных результатов только в наиболее простых случаях. Поэтому все современные сведения о расположении электронных состояний атомов основаны на результатах анализа их спектров.

<sup>1</sup> Согласно табл. 3, конфигурации электронов  $2p^2$  соответствуют три электронных состояния иона  $N^+$ :  ${}^3P, {}^1D$  и  ${}^1S$ . Нижним из этих состояний в соответствии с правилом Гунда и экспериментальными данными является  ${}^3P$ -состояние.

<sup>2</sup> Таким образом, при одновременном возбуждении двух или нескольких электронов атомы (и ионы) могут обладать большим числом дискретных состояний с энергиями возбуждения, превышающими потенциал ионизации данного атома (иона).

<sup>3</sup> В рассматриваемом случае суммарные орбитальный и спиновый моменты двух  $2p$ -электронов равны 1. Таким образом, результирующий спин трех электронов принимает два значения:  $1/2$  и  $3/2$  (дублетные и квартетные состояния). Суммарный орбитальный момент трех электронов при  $l = 0$  остается равным 1, а при  $l \geq 1$  принимает три значения, указанные выше.

Рассмотрение структуры спектров атомов и методики определения энергий возбуждения их электронных состояний выходит за рамки наших задач (см., например, [150]). Следует, однако, отметить, что несмотря на многолетние исследования спектров атомов, для большинства атомов и ионов до настоящего времени изучены переходы только между ограниченным числом состояний, что обусловлено малой вероятностью многих переходов или тем, что соответствующие переходы расположены в труднодоступных для исследований областях спектра. Наиболее подробные данные об электронных состояниях атомов собраны в трехтомном справочнике «Энергетические уровни атомов» [2941], подготовленном Мур в Бюро стандартов США в 1950—1957 гг.<sup>1</sup> Тем не менее даже в этом справочнике, основанном не только на данных, опубликованных в периодической литературе, но и на результатах многочисленных специальных исследований, выполненных в Бюро стандартов и других организациях, для многих атомов отсутствуют сведения о состояниях с  $L \geq 3$ , а также о состояниях, связанных с одновременным возбуждением двух или более электронов.

Следует, правда, отметить, что экспериментальные данные, как правило, отсутствуют для электронных состояний, имеющих большие энергии возбуждения, т. е. для таких состояний, вклад которых в статистическую сумму и в термодинамические свойства соответствующего газа пренебрежимо мал и сказывается только при очень высоких температурах. В частности для атомов элементов, рассматриваемых в настоящем Справочнике, состояния, связанные с одновременным возбуждением нескольких внешних электронов или электронов заполненных оболочек, могут вообще не приниматься во внимание.

При отсутствии экспериментальных данных об энергиях возбуждения части электронных состояний атомов необходимые величины могут быть оценены приближенно, но с достаточной для последующих расчетов точностью. Соответствующие оценки могут быть выполнены либо на основании некоторых закономерностей в расположении изученных электронных состояний данного атома, либо (для состояний с большими значениями квантовых чисел) путем отнесения этих состояний к ионизационному пределу данной группы состояний и приравнивания их энергии возбуждения энергии ионизации. Последнее возможно благодаря тому, что по мере увеличения квантовых чисел  $n$  и  $l$  энергии возбуждения соответствующих электронных состояний становятся все ближе друг к другу и приближаются по величине к энергии ионизационного предела.

Для рассмотренной выше группы состояний атома азота  $2s^2 2p^2(^3P) nl$  в справочнике Мур [2941] приводятся данные только о состояниях с  $l = 0, n \leq 13$ ;  $l = 1, n = 3$  и  $4$ ;  $l = 2, n \leq 12$  и отсутствуют сведения о всех состояниях, соответствующих значениям  $l \geq 3$  а также состояниях с  $l = 1$  и  $n \geq 5$ . После того как на основании правил сложения векторов установлены типы состояний, образующих данную группу (см. выше), энергии возбуждения состояний, для которых отсутствуют экспериментальные данные, могут быть оценены следующим образом. В группе состояний  $2s^2 2p^2(^3P) nl$  термы с  $l = 1$  и  $n = k$ , наблюдавшиеся экспериментально, имеют энергии возбуждения, близкие к энергиям возбуждения термов с  $l = 0$  и  $n = k + 1$ . На основании этого всем состояниям группы с  $l = 1$  и  $n \geq 5$  были приписаны известные экспериментально энергии состояний с  $l = 0$  и значением  $n$ , большим на единицу. В этой же группе состояний термы с  $n = 4$  и  $l = 0, 1$  и  $2$  соответственно имеют энергии возбуждения порядка 104 000, 107 000 и 110 000  $см^{-1}$ , в то время как энергия ионизационного предела группы равна 117 345  $см^{-1}$ . Поэтому состояниям с  $n = 4$  и  $l = 3$  а также всем состояниям с  $n \geq 5$  и  $l \geq 3$  были приписаны энергии возбуждения, равные энергии ионизации атома азота. Максимальная ошибка, обусловленная применением этой методики оценки, допущена для состояний с конфигурацией  $2p^2(^3P) 4f$  и не превышает 4000  $см^{-1}$ ; для всех остальных состояний она существенно ниже и не превышает в среднем 1000—1500  $см^{-1}$ .

Для расчета термодинамических функций одноатомных газов необходимы данные о статистических весах и энергиях возбуждения всех состояний атомов газа, вкладом которых в величину статистической суммы (6) нельзя пренебречь во всем интервале рассматриваемых температур. Соответствующие данные, принятые для расчетов в настоящем Справочнике, приводятся в специальных таблицах «Уровни энергии атома...» в разделах по молекулярным

<sup>1</sup> Ранее аналогичные данные были собраны в книге Бэчера и Гаудсмита «Энергетические состояния атомов», изданной в 1932 г. [594].

постоянным. Величины, приведенные в этих таблицах, приняты главным образом по сводке Мур [2941], результатам приближенных оценок, а также отдельным статьям, опубликованным в периодической печати за последние несколько лет после издания справочника [2941]. Указания о соответствующих источниках или оценках приведены в текстах разделов о молекулярных постоянных.

### § 3. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ<sup>1</sup>

В отличие от атомов и одноатомных ионов, обладающих энергетическими состояниями только одного типа, которые обусловлены движением электронов в электрическом поле ядра атома, энергетические состояния двухатомных молекул связаны с движением электронов в электрическом поле молекулы, с колебаниями ядер ее атомов друг относительно друга и с вращением ядер относительно центра тяжести молекулы.

Энергия каждого состояния атома задается численным значением, получаемым в результате анализа его спектров или теоретических расчетов. В случае двухатомных молекул, обладающих большим числом дискретных состояний, представление энергии возбуждения каждого отдельного состояния численным значением практически невозможно и нецелесообразно. В достаточно удовлетворительном приближении для всех известных в настоящее время случаев энергия двухатомной молекулы может быть представлена как сумма ее электронной  $T_e^i$ , колебательной  $G(v)$  и вращательной энергии  $F_v(J)$  (см. уравнение (1.30)).

Обычно численными значениями представляются только энергии электронных состояний. Энергии вращательных состояний всегда, а энергии колебательных состояний за редкими исключениями, представляются степенными функциями от значений соответствующих квантовых чисел (см. ниже уравнения (1.4) и (1.15)) для каждого электронного состояния молекулы.

**Систематика электронных состояний двухатомных молекул.** Движение электронов двухатомной молекулы происходит в электрическом поле осевой симметрии, возникающем благодаря наличию двух ядер, причем ось симметрии поля совпадает с линией, соединяющей ядра атомов. Различия в симметрии электрических полей атома и молекулы обуславливают существенные различия в особенностях и систематике электронных состояний. Благодаря тому что электрическое поле двухатомной молекулы обладает осевой симметрией, вектор результирующего орбитального момента количества движения электронов молекулы  $\mathbf{L}$  в результате взаимодействия с электрическим полем прецессирует вокруг его оси так, что проекция вектора на ось поля  $M_L$  может принимать только дискретные значения, равные  $L, L-1, \dots, -L$  всего  $2L+1$  значение. Чем сильнее электрическое поле молекулы, тем значительнее прецессия вектора  $\mathbf{L}$  вокруг оси поля и тем больше различие в энергиях состояний, отличающихся величиной  $M_L$ . Следует отметить, что у двухатомных молекул величина орбитального момента количества движения электронов не оказывает влияния на энергию электронных состояний молекулы. В связи с этим электронные состояния молекул классифицируются по значениям квантового числа проекции орбитального момента на линию, соединяющую ядра атомов,  $\Lambda = |M_L|$ , которое при данной величине  $L$  может принимать значения  $0, 1, 2, \dots, L$ . Если пренебречь вращением молекулы, ее электронные состояния, отличающиеся знаком  $M_L$ , должны иметь одинаковую энергию, и поэтому все состояния с  $\Lambda \geq 1$  будут дважды вырожденными.

Состояния с значениями квантового числа  $\Lambda$ , равными  $0, 1, 2, 3, \dots$ , называются  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -,  $\Delta$ -,  $\Phi$ -, ... состояниями.

Кроме величины квантового числа  $\Lambda$ , электронные состояния двухатомной молекулы характеризуются суммарным спином  $\mathbf{S}$  всех ее электронов, квантовое число которого, так же как у атомов, принимает целые и полуцелые значения в зависимости от того, является ли общее число электронов молекулы четным или нечетным. Квантовые числа  $\Lambda$  и  $S$  однозначно определяют тип электронного состояния молекулы, который символически может быть записан в виде

$$^{2S+1}\Lambda, \quad (1.3)$$

<sup>1</sup> Для детального изучения вопросов, рассматриваемых в этом параграфе, могут быть рекомендованы монографии Герцберга [151, 2020], Кондратьева [241, 242], Джевонса [2252], Никольского [320], а также оригинальные работы Малликена [2976, 2981, 2982].

где величина  $2S+1$ , так же как у атомов, характеризует мультиплетность данного состояния.

Положение вектора  $\mathbf{S}$  в пространстве зависит только от магнитного поля молекулы и не зависит от ее электрического поля. Магнитное поле, отсутствующее у молекул в  $\Sigma$ -состояниях, появляется в результате орбитального движения электронов во всех состояниях с  $\Lambda > 0$ . При наличии этого поля вектор  $\mathbf{S}$  прецессирует вокруг оси молекулы, так что проекция вектора на направление оси ( $\Sigma$ )<sup>1</sup> может иметь только  $2S+1$  дискретное значение  $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$ . Алгебраическая сумма квантовых чисел  $\Lambda$  и  $\Sigma$  равна  $\Omega$  — квантовому числу проекции полного момента количества движения электронов молекулы на линию, соединяющую ядра ее атомов. При  $\Sigma > 0$  каждое состояние распадается на несколько подсостояний отличающихся значениями  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , причем число подсостояний равно мультиплетности данного состояния, т. е.  $2S+1$ . Так, основное электронное состояние молекулы NO является <sup>2</sup>П-состоянием и состоит из подсостояний <sup>2</sup>П<sub>1/2</sub> и <sup>2</sup>П<sub>3/2</sub>, для которых квантовые числа  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  и  $\Omega$  равны соответственно  $1/2, 1, 1/2$  и  $1/2, 1, 3/2$ .

Система электронных состояний молекулы принципиально может быть установлена теоретически на основании конфигурации ее электронной оболочки (подобно тому, как это делается для атомов), а также на основании правил корреляции электронных состояний молекулы с электронными состояниями образующих ее атомов или с электронными состояниями так называемого объединенного атома, т. е. атома, изоэлектронного рассматриваемой молекуле. Изложение соответствующих вопросов выходит за рамки настоящего Справочника; они подробно рассмотрены в монографии Герцберга [151] (см. также оригинальные работы Малликена [2982], Вигнера и Витмера [4267] и др.). Однако в отличие от атомов, у которых все электронные состояния, дозволенные строением их электронных оболочек и принципом Паули, являются стабильными<sup>2</sup>, у молекул стабильны только такие состояния, в которых потенциальная энергия системы из двух атомов проходит через минимум при уменьшении расстояния между их ядрами. В стабильных электронных состояниях молекулы обладают системами колебательных и вращательных уровней энергии. Однако, кроме стабильных электронных состояний, молекулы имеют большое число нестабильных отталкивательных состояний, в которых потенциальная энергия системы из двух атомов непрерывно возрастает при сближении ядер атомов<sup>3</sup>.

Хотя принципиально методы квантовой механики позволяют предсказать теоретически, какие электронные состояния данной молекулы должны быть стабильными, а какие отталкивательными, практически из-за сложности математической задачи соответствующие расчеты могут быть доведены до численных результатов только для наиболее простых случаев. В связи с этим все сведения об электронных состояниях двухатомных молекул основываются на анализе спектров и до настоящего времени, как правило, остаются отрывочными и весьма ограниченными. Поэтому в тех случаях, когда отсутствуют экспериментальные данные, невозможно не только определить общее число и энергии возбуждения всех электронных состояний молекулы, но даже получить соответствующие данные для наиболее низких возбужденных состояний. Следует отметить, что большая часть электронных состояний двухатомных молекул, в том числе состояния, образующие ридберговские серии (т. е. такие состояния, в которых главное квантовое число одного валентного электрона проходит ряд последовательных значений), имеет высокие энергии возбуждения (см. ниже)<sup>4</sup>. В связи с этим такие состояния могут внести существенный вклад в статистическую сумму только при высоких температурах, когда соответствующие двухатомные газы фактически полностью диссоциированы на атомы.

<sup>1</sup> Квантовое число  $\Sigma$  не следует смешивать с символом состояний со значением  $\Lambda = 0$ , который также обозначается этой буквой.

<sup>2</sup> В стабильных состояниях атомы могут находиться (в отсутствие внешних воздействий) в течение времени, определяемого только вероятностями оптических переходов из этих состояний.

<sup>3</sup> Время жизни молекулы в отталкивательном состоянии практически равно времени взаимодействия атомов при столкновении; у молекул в отталкивательных состояниях отсутствуют дискретные уровни энергии и эти состояния не рассматриваются при расчетах статистических сумм.

<sup>4</sup> Некоторые молекулы, например  $\text{C}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}$  или  $\text{CN}$ , имеют возбужденные состояния с низкими энергиями.

В стабильном электронном состоянии потенциальная энергия молекулы при сближении атомов проходит через минимум и стремится к нулю при удалении атомов на бесконечно большое расстояние друг от друга (если данное состояние образовано атомами, находящимися в основных электронных состояниях) или к величине, равной сумме энергий возбуждения атомов, когда атомы, образующие молекулу, находятся в возбужденных состояниях. Общий вид зависимости потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами атомов в стабильном и отталкивательном состояниях показан на рис. 1. Двум атомам, находящимся в определенных электронных состояниях, может соответствовать одно или несколько электронных состояний молекулы. В таких случаях говорят, что соответствующие электронные состояния атомов и молекулы коррелируют между собой.

Система электронных состояний двухатомной молекулы может быть представлена серией потенциальных кривых; на рис. 2 приведены известные в настоящее время стабильные состояния молекулы NH. Потенциальные кривые состояний, коррелирующих с одними и теми же состояниями атомов, имеют общую асимптоту при  $r \rightarrow \infty$  или общий диссоциационный предел (см. ниже, стр. 42). В то же время асимптоты потенциальных кривых состояний,

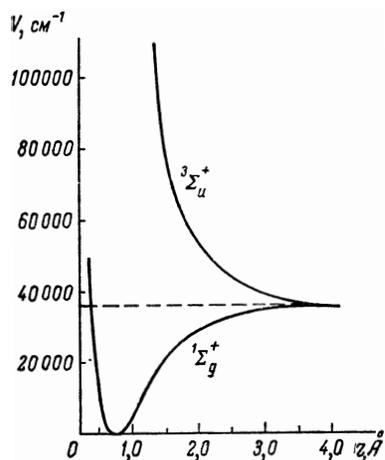


Рис. 1. Потенциальные кривые стабильного и отталкивательного электронных состояний молекулы  $H_2$  (Герцберг [151])

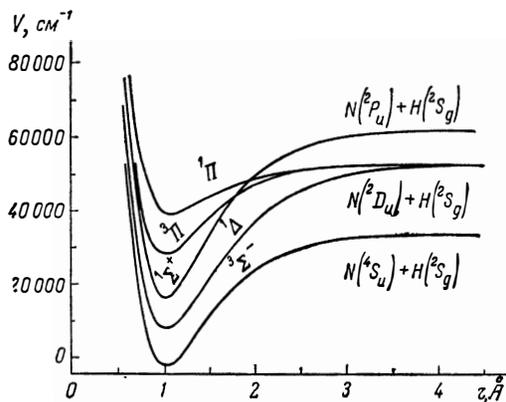


Рис. 2. Потенциальные кривые наблюдавшихся стабильных электронных состояний молекулы NH (Герцберг [151])

коррелирующих с разными состояниями данных атомов, различны. В последнем случае разность энергии соответствующих диссоциационных пределов равна разности в сумме энергий возбуждения соответствующих электронных состояний атомов.

При рассмотрении электронных состояний молекул за *нулевую энергию*, т. е. начало отсчета, обычно принимается минимум потенциальной энергии основного состояния молекулы, а за *энергии возбуждения* других состояний — разности в энергиях минимумов потенциальных кривых данного и основного состояния, символически обозначаемые как  $T_e$ . В спектроскопической литературе нижнее, или основное, состояние молекулы принято обозначать буквой X, которая ставится перед символом состояния, а возбужденные состояния — буквами A, B, C, ... по мере увеличения их энергий возбуждения. Так, молекула OH имеет основное состояние  $X^2\Pi$  и первое возбужденное состояние  $A^2\Sigma$ . Следует отметить что у легких молекул состояния, имеющие мультиплетность, отличную от мультиплетности основного состояния, часто обозначаются буквами a, b, c, ..., в то время как состояния, у которых мультиплетность одинакова с основным состоянием обозначаются буквами A, B, C, ...

**Колебательные состояния двухатомных молекул.** В каждом стабильном электронном состоянии двухатомная молекула обладает системой дискретных уровней колебательной энергии. Колебательная энергия молекулы  $G(v)$  является функцией величины колебательного

квантового числа  $v$ , которое в каждом электронном состоянии принимает значения 0, 1, 2, 3, ... В общем виде энергия колебательных состояний двухатомной молекулы может быть представлена степенной функцией от значений колебательного квантового числа  $v$ :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots, \quad (I.4)$$

где  $G(v)$  — энергия колебательного состояния по отношению к минимуму потенциальной энергии данного электронного состояния,  $\omega_e$  — частота колебаний молекулы,  $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$  — постоянные ангармоничности колебаний молекулы, причем постоянные  $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$  данной молекулы различны для каждого ее электронного состояния и  $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e \dots$

Из уравнения (I.4) видно, что в соответствии с экспериментальными данными и выводами квантовой механики колебательная энергия молекулы всегда больше нуля, а ее минимальная величина (в состоянии с  $v = 0$ ) равна

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e - \frac{1}{16} \omega_e z_e + \dots \quad (I.5)$$

Если относить колебательную энергию молекулы не к минимуму потенциальной кривой, а к ее нижнему колебательному состоянию, как это, в частности, необходимо при вычислении статистических сумм, вместо выражения (I.4) получаем:

$$G_0(v) = G(v) - G(0) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 - \omega_0 z_0 v^4 + \dots, \quad (I.6)$$

где

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + 0,75 \omega_e y_e - 0,5 \omega_e z_e + \dots$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - 1,5 \omega_e y_e + 1,5 \omega_e z_e - \dots \quad (I.7)$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e - 2 \omega_e z_e + \dots$$

$$\omega_0 z_0 = \omega_e z_e - \dots,$$

.....

В уравнениях (I.4) — (I.6) постоянные с индексами  $e$  называются равновесными, а постоянные с индексами 0 — нулевыми.

При увеличении колебательного квантового числа колебательная энергия молекулы (а также амплитуда колебаний ядер ее атомов) возрастает, но, как правило, не может превышать по абсолютной величине разность потенциальной энергии молекулы при  $r = r_\infty$  и  $r = r_e$ , где  $r_e$  — расстояние между ядрами атомов, при котором потенциальная энергия имеет минимум. Величина, равная разности потенциальной энергии молекулы при  $r = \infty$  и  $r = r_e$ , обозначается символом  $D_e$ .

Эту величину иногда называют энергией диссоциации молекулы. Однако в действительности энергия, необходимая для разрыва молекулы на атомы, меньше величины  $D_e$ , поскольку молекулы всегда обладают колебательной энергией. В настоящем Справочнике *энергией диссоциации молекулы* называется максимальная энергия, необходимая для диссоциации молекулы в данном электронном состоянии на образующие ее атомы<sup>1</sup>, которая обозначается как  $D_0$ . Величины  $D_e$  и  $D_0$  связаны простым соотношением:

$$D_e = D_0 + G(0). \quad (1.8)$$

Разности энергий колебательных состояний  $\Delta G(v)$  с ростом квантового числа  $v$  уменьшаются, а соответствующие колебательные уровни сходятся к определенной границе, называемой *диссоциационным пределом* данного электронного состояния. Для всех исследованных

<sup>1</sup> Для основного электронного состояния энергия диссоциации  $D_0$  равна тепловому эффекту реакции диссоциации соответствующего двухатомного газа на одноатомные газы при 0° К.

электронных состояний двухатомных молекул общее число уровней колебательной энергии конечно. Это находится в согласии с результатами теоретических расчетов, согласно которым молекула АВ может обладать бесконечным числом колебательных уровней только в том случае если химическая связь в молекуле имеет чисто ионный характер, а ее потенциальная энергия обусловлена кулоновским взаимодействием ионов  $A^+$  и  $B^-$  (см. [141] стр. 107 и [2477]), в то время как основные электронные состояния всех двухатомных молекул коррелируют с электронными состояниями нейтральных атомов.

Быстрота схождения колебательных уровней молекулы к диссоциационному пределу, а также число колебательных уровней и общий вид зависимости колебательной энергии молекулы от величины квантового числа  $\nu$  определяются функциональной зависимостью потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами ее атомов. Если потенциальная энергия молекулы может быть представлена функцией Морзе (что является достаточно удовлетворительным приближением для ряда задач)

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-\frac{r-r_e}{r_e} \cdot \frac{\omega_e}{2\sqrt{B_e D_e}}} \right]^2, \quad (I.9)$$

где  $D_e$  — энергия диссоциации молекулы, отсчитанная от минимума потенциальной кривой,  $\omega_e$  — частота колебания молекулы,  $r_e$  — равновесное межатомное расстояние молекулы,  $B_e$  — вращательная постоянная молекулы (см. ниже), то уровни колебательной энергии молекулы могут быть представлены степенной функцией второго порядка<sup>1</sup>:

$$G(\nu) = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (I.10)$$

Функция (I.9) имеет максимум при

$$\nu_{\max} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - \frac{1}{2}, \quad (I.11)$$

причем максимальная величина колебательной энергии молекулы в этом случае может быть найдена из простого соотношения<sup>2</sup>

$$G(\nu_{\max}) = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}. \quad (I.12)$$

Поскольку колебательная энергия молекулы не может превышать ее энергию диссоциации в данном состоянии (если при уменьшении расстояния между ядрами атомов потенциальная энергия невращающейся молекулы не проходит через максимум), максимальная колебательная энергия должна совпадать с энергией диссоциации молекулы. Используя соотношение (I.8) и выражение (I.12) для величины  $G(\nu_{\max})$ , получаем простую формулу для определения энергии диссоциации молекулы через ее частоту колебания и постоянную ангармоничности

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} - \frac{1}{2} \omega_e. \quad (I.13)$$

Впервые это соотношение было предложено Бэрджем и Шпонер [830] (см. также [141]). Очевидно что оно достаточно точно только в тех случаях, когда потенциальная энергия молекулы может быть представлена функцией Морзе при  $r_e \ll r < \infty$  или, что то же самое, когда уравнение (I.10) правильно описывает энергию колебательных состояний молекулы во всем интервале значений  $\nu$ . В последнем случае разность в энергии соседних колебательных

<sup>1</sup> Морзе [2958] показал, что выражение (I.10) для энергии колебательных уровней молекулы получается при решении уравнения Шредингера с функцией (I.9) в качестве потенциальной энергии. Недавно Хар [1908] нашел, что решение уравнения Шредингера было выполнено Морзе недостаточно строго, однако оно достаточно точное для всех интересующих нас случаев.

<sup>2</sup> Очевидно, что соотношение (I.11) является приближенным и при вычислении величины  $\nu_{\max}$  по постоянным  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , найденным экспериментально, соответствующее значение, как правило, получается нецелочисленным.

состояний равна  $\Delta G_{v+1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v$ , и, следовательно, интервалы между соседними состояниями линейно уменьшаются с ростом  $v$ <sup>1</sup>.

Следует, однако, отметить что уравнение (I.10) и аналогичное уравнение для  $\Delta G(v)$  обычно недостаточно точно описывают значения  $G(v)$  и  $\Delta G(v)$ , получаемые при анализе спектров молекул. Функция Морзе, как правило, передает только общий вид зависимости потенциальной энергии молекулы от величины расстояния между ядрами ее атомов. В действительности эта зависимость имеет более сложный характер и до настоящего времени не удалось, несмотря на многочисленные попытки, найти такую потенциальную функцию, которая была бы достаточно удовлетворительной для всех случаев. Анализ различных функций потенциальной энергии двухатомных молекул дан в статье Варшни [4072] (см. также [141], стр. 49 и след.). Тем не менее из экспериментальных данных, а также на основании предположения, что потенциальная энергия молекулы может быть представлена потенциальной функцией ангармонического осциллятора, известно, что энергия колебательных состояний в общем виде удовлетворительно аппроксимируется степенной функцией (I.4) (см. [151], стр. 69 и след.). Обычно в тех случаях когда применение уравнения (I.10) для энергии колебательных уровней молекулы приводит к значительным расхождениям вычисленных и измеренных экспериментально значений  $G(v)$  (или  $\Delta G(v)$ ), в уравнение для  $G(v)$  вносятся члены, пропорциональные третьей и более высоким степеням квантового числа  $v$ . Постоянные в таком уравнении, т. е. значения частоты колебания и постоянных ангармоничности находятся по методу наименьших квадратов на основании величин  $G(v)$  или  $\Delta G(v)$ , полученных при анализе колебательного или электронного спектра молекулы. Ввиду отсутствия каких-либо теоретических соображений о том, какой порядок должно иметь уравнение (I.4) в каждом конкретном случае порядок уравнения определяется только стремлением получить уравнение невысокой степени (для облегчения расчетов) и требованием удовлетворительного согласия вычисленных по этому уравнению значений  $G(v)$  с экспериментальными данными.

Поскольку в спектрах молекул обычно наблюдаются переходы только между небольшим числом колебательных состояний, главным образом между состояниями с низкими значениями  $v$ , уравнения для  $G(v)$ , получаемые при анализе спектров, не могут удовлетворительно аппроксимировать энергию всех колебательных уровней молекулы. В частности, полученные таким образом уравнения третьей и более высоких степеней, как правило, не позволяют вычислять энергию колебательных уровней вблизи диссоциационного предела и оценивать, хотя бы приближенно, общее число уровней в данном состоянии. Уровни колебательной энергии, вычисленные по таким уравнениям, обычно сходятся выше или ниже диссоциационного предела (когда об этом можно судить на основании независимых данных по энергии диссоциации) или вообще не сходятся к определенному пределу.

В связи с тем, что для вычисления статистических сумм двухатомных молекул и термодинамических функций соответствующих газов при высоких температурах необходимы данные об энергии всех колебательных уровней молекул, в том числе уровней вблизи диссоциационного предела в работе [177] было предложено при определении постоянных в уравнении (I.4), помимо экспериментальных значений  $G(v)$  или  $\Delta G(v)$ , использовать два дополнительных условия:

$$G_0(v_{\max}) = D_0, \quad (\text{I.14a})$$

$$\left[ \frac{\partial G_0(v)}{\partial v} \right]_{v=v_{\max}} = 0, \quad (\text{I.14б})$$

Условие (I.14a) имеет место в случаях отсутствия максимума на кривой потенциальной энергии. Условие (I.14б) есть условие схождения уровней колебательной энергии к диссоциационному пределу. Оба эти условия не являются вполне строгими, так как энергия последнего колебательного состояния молекулы никогда точно не совпадает с величиной  $D_0$ , а величина  $G_0(v)$  является дискретной функцией  $v$ . Однако известные в настоящее время экспериментальные данные для ряда молекул показывают, что определение колебательных постоянных с учетом этих дополнительных соотношений достаточно оправданно. Решение

<sup>1</sup> Величина  $\Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e$ , называемая *основной частотой* молекулы, является частотой оптического перехода в спектре молекулы между ее состояниями с  $v = 1$  и  $v = 0$ .

системы получающихся уравнений может быть выполнено, как обычно, методом наименьших квадратов с применением последовательных приближений для определения величины  $v_{\max}$ <sup>1</sup>. Число членов в уравнении (I.4), т. е. степень этого уравнения, зависит только от необходимой точности описания экспериментальных данных. Как будет показано ниже (см., например, разделы по молекулярным постоянным  $O_2$  и  $CO$ ), применение указанной методики позволяет получить уравнения, удовлетворительно описывающие найденные экспериментально значения  $G_0(v)$  и приводящие к сходимости колебательных уровней вблизи диссоциационного предела, а также определять величину  $v_{\max}$ .

В тех случаях, когда экспериментальные данные о величинах  $G(v)$  или  $\Delta G(v)$ , известные для  $v \leq v_k$ , удовлетворительно описываются уравнением  $n$ -й степени, но это уравнение приводит к неверному значению энергии диссоциации при экстраполяции уравнения на значения  $v > v_k$ , для определения энергии уровней с  $v > v_k$  могут быть применены более простые методики. Так, в известное уравнение  $n$ -й степени можно ввести дополнительный член, пропорциональный  $v$  в степени  $n+1$  или  $n+2$ , подобрав коэффициент при этом члене таким, чтобы не нарушалось согласие экспериментальных и вычисленных значений  $G(v)$  при  $v < v_k$  и в то же время обеспечивалось выполнение условий (I.14a) и (I.14б).

Если получить одно уравнение, удовлетворительно аппроксимирующее энергию уровней во всем интервале значений  $v$ , затруднительно, для  $v > v_k$  может быть составлено второе уравнение, сопряженное с первым в области  $v \approx v_k$  и обеспечивающее схождение уровней вблизи диссоциационного предела. Постоянные такого уравнения для  $G_0'(v)$  могут быть получены из условий  $G_0'(v_{\max}) = D_0$ ,  $[dG_0'(v) / dv]_{v=v_{\max}} = 0$ ,  $G_0'(v_k) = G_0(v_k)$ ,  $G_0'(v_{k-1}) = G_0(v_{k-1})$  и т. д., причем общее число используемых соотношений должно быть равно степени нового уравнения, увеличенной на единицу. При нахождении постоянных уравнения  $G_0'(v)$  вместо условия равенства функций  $G_0'(v)$  и  $G_0(v)$  при  $v = v_k, v_{k-1}, v_{k-2}$  и т. д. можно также использовать условие равенства этих функций и их производных при значении  $v = v_k$ .

**Вращательные состояния двухатомных молекул.** В каждом колебательном состоянии двухатомная молекула обладает системой уровней вращательной энергии, связанных с моментом количества движения ядер атомов  $N$  вокруг центра тяжести молекулы. Если не учитывать взаимодействие этого вращения и движения электронов молекулы, что справедливо в случае состояния  $^1\Sigma$ , когда квантовые числа  $\Lambda$  и  $S$  равны нулю, полный момент количества движения молекулы равен моменту  $N$ . В этом случае уровни вращательной энергии двухатомной молекулы могут быть представлены следующей степенной функцией квантового числа полного момента количества движения  $J$  (см. [151])<sup>2</sup>:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 - L_v J^4(J+1)^4 + \dots, \quad (I.15)$$

где  $B_v, D_v, H_v, L_v, \dots$  — постоянные для данного колебательного и электронного состояния, причем  $B_v \gg D_v \gg H_v \gg \dots$ . Эти постоянные зависят от величины колебательной энергии молекулы. Для каждого электронного состояния молекулы зависимость этих постоянных от значения колебательного квантового числа  $v$  может быть представлена степенными рядами<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_1(v + 1/2) + \alpha_2(v + 1/2)^2 - \alpha_3(v + 1/2)^3 + \dots = B_0 - \alpha'_1 v + \alpha'_2 v^2 - \\ &\quad - \alpha'_3 v^3 + \dots \\ D_v &= D_e - \beta_1(v + 1/2) + \beta_2(v + 1/2)^2 - \dots = D_0 - \beta'_1 v + \beta'_2 v^2 - \dots \\ H_v &= H_e - \gamma_1(v + 1/2) + \dots = H_0 - \gamma'_1 v + \dots \end{aligned} \quad (I.16)$$

<sup>1</sup> Если экспериментальные данные о величине  $G_0(v)$  известны для  $k$  значений колебательного квантового числа  $v$ , то для определения постоянных в уравнении (I.4) получается  $k+2$  уравнения.

<sup>2</sup> Здесь так же как и ранее, не учитывается момент спинов ядер атомов молекулы.

<sup>3</sup> Как и для уравнений колебательной энергии, в настоящее время отсутствуют какие-либо данные о числе членов в уравнениях (I.15)—(I.16) или о степени этих уравнений.

где  $B_e \gg \alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$ ,  $D_e \gg \beta_1 \gg \beta_2$  и т. д. Постоянные с индексами  $e$  и  $0$  относятся к минимуму потенциальной энергии молекулы и ее нижнему колебательному состоянию соответственно.

Напомним, что постоянная  $B_e$  связана простым соотношением с моментом инерции молекулы  $I_e$  и ее межатомным расстоянием  $r_e$ :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}, \quad (I.17)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света (см. Приложение 2),  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  — приведенная масса молекулы ( $m_1$  и  $m_2$  — массы атомов молекулы).

Значения постоянных в уравнениях (I.15) — (I.16) могут быть найдены из анализа тонкой структуры колебательных и электронно-колебательных спектров молекул, причем каждому электронному состоянию молекулы соответствует свой набор постоянных. Однако до

настоящего времени из-за недостаточной разрешающей силы спектральных приборов и сложности вращательной структуры спектров значения постоянных в уравнениях для уровней вращательной энергии известны только для небольшого числа молекул и не для всех изученных электронных состояний. Кроме того, поскольку в спектрах молекул обычно наблюдаются переходы между небольшим числом вращательных уровней с низкими значениями квантового числа  $J$ , принадлежащих нижним колебательным состояниям, в результате анализа спектра, как правило, удается определить только постоянные  $B_v$  и  $D_v$  в уравнении (I.15) и постоянную  $\alpha_1$  в уравнении (I.16). Хотя постоянные в этих уравнениях при более высоких степенях квантовых чисел, вообще говоря, могут быть вычислены через колебательные постоянные и постоянные  $B_v$  и  $D_v$  (см. ниже стр. 54) тем не менее определение энергии вращательных состояний с высокими значениями квантового числа  $J$  (существенно более высокими по сравнению с теми, для которых наблюдались переходы в спектрах) невозможно. Положение осложняется тем, что, в отличие от колебательных уровней, вращательные уровни молекулы не сходятся к определенному пределу с увеличением квантового числа, так как интервалы между ними возрастают по мере увеличения  $J$ . В частности экспериментальные данные и теоретический анализ свидетельствуют о наличии у всех молекул вращательных уровней с энергиями, превышающими энергию диссоциационного предела данного электронного состояния молекулы.

Следует отметить (см. [4322]), что у легких молекул например  $N_2$ , имеющих большие вращательные постоянные, величина  $F_v(J)$  при высоких значениях  $J$  существенно зависит от числа членов степенного ряда, аппроксимирующего эту функцию.

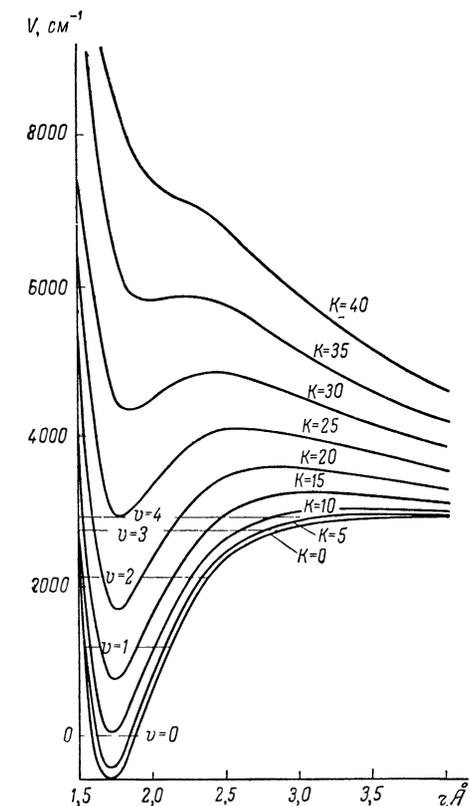


Рис. 3. Эффективные потенциальные кривые молекулы HgH в основном электронном состоянии (Герцберг [151])

Уровни колебательной энергии обозначены для нижней кривой, соответствующей  $v=0$ . Для других кривых уровни колебательной энергии смещены вверх на величину, равную разности энергии минимумов

Для устранения этих ошибок, обусловленных использованием вращательных постоянных, полученных из переходов между состояниями с низкими значениями  $J$ , Вулли, Скотт и

<sup>1</sup> Согласно (I.15),  $\Delta F_v(J) = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3 + \dots$ , и поскольку  $B_v/D_v \sim 10^6$ , вращательные уровни могли бы начинать сходиться только при  $J \sim 10^3$ , в то время как у всех молекул  $J_{\max} \leq 1 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^2$  (см. ниже).

Брикведе [4329] предложили добавить к выражению (I.15) сумму геометрической прогрессии, в которой отношение коэффициентов последующих членов сохраняется постоянным, равным отношению постоянных  $L_v$  и  $H_v$ . Тогда уравнение (I.15) принимает следующий вид:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 - L_v J^4(J+1)^4 + \frac{[L_v J^4(J+1)^4]^2}{H_v J^3(J+1)^3 - L_v J^4(J+1)^4} \quad (\text{I.18})$$

В то же время для расчетов термодинамических свойств газов при высоких температурах необходимо знать по крайней мере общее число вращательных уровней молекулы в данном электронном и колебательном состоянии. Принципиально определение максимальных значений квантовых чисел  $J$  возможно на основании анализа функций потенциальной энергии двухатомных молекул. Приближенный метод определения соответствующих величин для последующего расчета статистических сумм и термодинамических функций двухатомных газов был развит в работах [177, 688 и 401].

Потенциальная энергия вращающейся молекулы увеличивается за счет кинетической энергии вращения, которая пропорциональна  $J(J+1)$ . Если для потенциальной энергии невращающейся молекулы принять, в согласии с [177], функцию Морзе (I.9), а для энергии вращательных уровней — соотношение (I.15), ограничившись в нем двумя первыми членами эффективная потенциальная функция молекулы будет иметь вид ( $R = r/r_e$ ):

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-\frac{\omega_e}{2\sqrt{B_e D_e}}(R-1)^2} \right]^2 + \frac{B_e^2 J(J+1)}{R^2} - \frac{D_e J^2(J+1)^2}{R^6} \quad (\text{I.19})$$

Функции (I.19) при  $J > 0$  соответствуют потенциальные кривые лежащие выше потенциальной кривой невращающейся молекулы (рис. 3). Кроме минимума, соответствующие кривые имеют максимум при  $r > r_e$  причем расстояние по оси ординат т. е. глубина потенциальной ямы  $\Delta V(r)$ , характеризует устойчивость молекулы в данном вращательном состоянии. По мере увеличения  $J$  глубина потенциальной ямы уменьшается, и при некотором значении  $J_n$  минимум и максимум на потенциальной кривой сливаются, и молекула становится нестабильной. Поскольку в любом стабильном состоянии молекула должна обладать дискретными уровнями колебательной энергии, очевидно, что глубина потенциальной ямы стабильного состояния не может быть меньше величины  $G_0(v)$ , а максимальное значение  $J$  должно быть меньше величины  $J_n$ .

Таблица 4  
Сравнение вычисленных значений  $J_{\max}$  с экспериментальными данными

| J                 | HgH | LiH | O <sub>2</sub> |
|-------------------|-----|-----|----------------|
| $J_{\max}$ , выч  | 30  | 8   | 11             |
| $J_{\max}$ , эксп | 30  | 8   | 15             |
| $J_D$             | 20  | —   | —              |
| $J_n$             | 50  | —   | —              |

При увеличении в данном электронном состоянии квантового числа  $v$  максимальное значение  $J$  уменьшается; таким образом число вращательных уровней уменьшается по мере увеличения колебательной энергии молекулы.

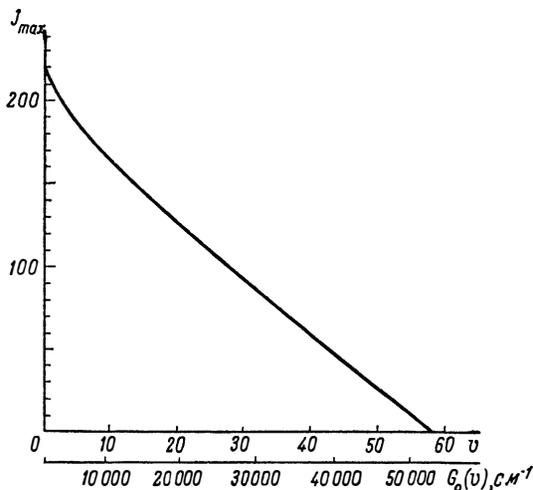


Рис. 4. Зависимость  $J_{\max}$  от  $v$  для электронного состояния  $X^2\Pi_g$  молекулы  $O_2^+$

Глубина потенциальной ямы может быть определена, если вычислить значения  $R = r/r_e$  в экстремальных точках потенциальной кривой и подставить их в уравнение (I.19). Значения  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$  находятся из условия  $\frac{\partial V(r)}{\partial r} = 0$ . Принимая для  $V(r)$  выражение (I.19), из этого условия получаем:

$$R^3 e^{-a(R-1)} [1 - e^{-a(R-1)}] = bJ(J+1) - \frac{d}{R^4} J^2 (J+1)^2, \quad (\text{I.20})$$

где

$$a = \frac{\omega_e}{2\sqrt{B_e D_e}}, \quad b = \frac{2B_e}{\omega_e} \sqrt{\frac{B_e}{D_e}}, \quad d = \frac{4D_e}{\omega_e} \sqrt{\frac{B_e}{D_e}}.$$

В результате подстановки в уравнение для эффективной потенциальной функции (I.19) значений  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$ , полученных при решении уравнения (I.20), находятся значения  $\Delta V(r) = V_{\max} - V_{\min}$ , являющиеся функцией квантового числа  $J$ . Найденные таким образом значения  $\Delta V$  можно представить графически как функцию квантового числа  $J$  (рис. 4). Значения  $J_{\max}$  для каждого колебательного состояния молекулы могут быть найдены, если на рис. 4 по оси ординат отложить величины  $G(v)$  и для всех значений  $v$  провести до пересечения с кривой  $\Delta V(r) = f(J)$  прямые, параллельные оси абсцисс.

В табл. 4 сопоставлены значения  $J_{\max}$ , вычисленные по описанному методу для  $X^2\Sigma$ -состояния HgH ( $v=0$ ),  $B^3\Sigma$ -состояния  $O_2$  ( $v=11$ ) и  $B^1\Pi$ -состояния LiH ( $v=0$ ), а также значения  $J$ , соответствующие последним линиям, наблюдавшимся в спектрах этих молекул. Для HgH приведено также значение  $J_n$ , при котором на потенциальной кривой исчезает минимум, и  $J_D$ , при котором вращательная энергия молекулы равна ее энергии диссоциации. Можно предполагать, что полное совпадение вычисленных значений  $J_{\max}$  со значениями  $J$  последних линий, наблюдавшихся экспериментально, случайно и в действительности у этих молекул могут существовать еще один или несколько вращательных уровней. Тем не менее такая точность вполне удовлетворительна для последующего применения соответствующих величин при расчетах статистических сумм.

**Взаимодействие движения электронов и ядер молекулы.** В тех случаях, когда в данном электронном состоянии квантовые числа  $\Lambda$  и  $S$  не равны нулю, величина вращательной энергии зависит не только от момента количества движения ядер молекулы  $N$ , но и от величины проекции орбитального момента количества движения электронов на ось молекулы  $\Lambda$  и суммарного спина электронов  $S$ . Функциональная зависимость энергии вращательных уровней молекулы от величины квантового числа ее полного момента количества движения  $J$  определяется взаимодействием векторов  $N$ ,  $\Lambda$  и  $S$ . Пять основных типов взаимодействия этих векторов рассмотрены Гундом и получили наименование случаев Гунда  $a, b, c, d$  и  $e$ . Рассмотрение особенностей взаимодействия векторов для каждого случая связи выходит за рамки настоящего Справочника; подробное обсуждение этих вопросов дано в монографиях Герцберга [151, 2020], а также в статьях Малликена [2976, 2981, 2982].

Следует отметить, что для большей части изученных до настоящего времени электронных состояний молекул взаимодействие векторов  $N$ ,  $\Lambda$  и  $S$  близко по характеру к случаям Гунда  $a$  и  $b$  или является промежуточным между ними. Случай Гунда  $a$  реализуется главным образом в состояниях с  $\Lambda > 0$ , т. е. в  $\Pi$ -  $\Delta$ -... состояниях. В этих состояниях благодаря наличию момента орбитального движения электронов возникает магнитное поле, направленное вдоль оси молекулы и пропорциональное  $\Lambda$ . В результате взаимодействия с этим полем вектор  $S$  квантуется относительно оси молекулы и  $\Sigma$  является квантовым числом составляющей этого момента на направление поля. Квантовое число полного момента количества движения молекулы  $J$  в этом случае равно сумме квантовых чисел  $\Omega$  (см. стр. 39) и  $N$  и принимает значения  $\Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$  (квантовое число  $\Omega$  принимает целые или полуцелые значения в зависимости от мультиплетности состояния, т. е. числа неспаренных электронов молекулы).

С учетом энергии взаимодействия орбитального и спинового моментов количества движения электронов, равной  $A\Lambda\Sigma$ , где  $A$  — постоянная взаимодействия<sup>1</sup>, уравнение для

<sup>1</sup> Постоянная взаимодействия  $A$  может быть положительной или отрицательной величиной; соответственно различают нормальные и обращенные электронные состояния; например, у гидроксидов основное состояние обращенное (состояние  $X^2\Pi_1$ ), а у метана — нормальное (состояние  $X^2\Pi_1$ ).

вращательной энергии в случае связи Гунда  $a$  имеет следующий вид [2976]:

$$F_v^*(J) = A\Lambda\Sigma_v + B_v[J(J+1) + S(S+1) - \Sigma^2 - \Omega^2] - D_v J^2(J+1)^2 + \varphi(\Sigma, J). \quad (I.21)$$

В мультиплетных электронных состояниях (т. е. при  $S > 0$ ) квантовое число  $\Omega$  принимает  $2S+1$  значение. Такие состояния распадаются на  $2S+1$  подсостояние, каждое из которых характеризуется, вообще говоря, своим набором постоянных  $B_v$  и  $D_v$ . Таким образом, все вращательные уровни мультиплетных состояний при  $J > \Lambda + \Sigma$  состоят из  $2S+1$  компонента, разность в энергии которых приближенно пропорциональна величине  $A\Lambda\Sigma$ .

При  $\Lambda > 0$  для всех вращательных уровней имеет место дополнительное, небольшое по величине расщепление, называемое  $\Lambda$ -удвоением. Это расщепление обусловлено тем, что значениям  $\Lambda > 0$  соответствуют два состояния (см. стр. 39), энергии которых совпадают для невращающейся молекулы. При вращении соответствующее вырождение снимается в результате взаимодействия моментов вращения ядер и орбитального движения электронов молекулы, что учитывается в уравнении (I.21) составляющей, которая для каждого  $J$  имеет два значения:  $\varphi_a(\Sigma, J)$  и  $\varphi_b(\Sigma, J)$ . Соответствующее расщепление вращательных уровней обычно невелико и им всегда можно пренебречь при расчетах статистических сумм и термодинамических функций.

В случае Гунда  $b$  предполагается, что взаимодействие векторов  $\Lambda$  и  $S$  мало и вектор  $S$  не квантуется относительно оси молекулы. Этот тип взаимодействия характерен для состояний с  $\Lambda = 0$ , т. е. для  $\Sigma$ -состояний. В общем случае при таком типе связи в результате взаимодействия момента вращения ядер атомов  $N$  с составляющей орбитального момента электронов на ось молекулы  $\Lambda$  образуется результирующий момент с квантовым числом  $K$ , которое принимает значения  $\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \Lambda+3, \dots$ . Тогда полный момент количества движения молекулы равен сумме векторов  $K$  и  $S$ , а его квантовое число  $J$  принимает значения  $K+S, K+S-1, K+S-2, \dots, K-S$ . Уравнение для вращательных уровней энергии в случае Гунда  $b$  имеет следующий общий вид [2904]:

$$F_v(K) = B_v^*[K(K+1) - \Lambda] - D_v K^2(K+1)^2 + f(K, J-K) + \varphi_i(K, J)^1. \quad (I.22)$$

Поскольку каждому значению  $K$  соответствует  $2S+1$  значение  $J$ , состояния с  $S > 0$ , так же как для связи Гунда  $a$ , распадаются на  $2S+1$  компонента. Однако благодаря отсутствию взаимодействия векторов  $\Lambda$  и  $S$  соответствующее расщепление имеет существенно меньшую величину.

Типы связи, соответствующие случаям Гунда  $a$  и  $b$ , являются предельными, так же как все остальные случаи Гунда. В действительности, взаимодействие моментов количества движения отличается в большей или меньшей степени от того, которое должно иметь место для различных случаев Гунда и является промежуточным между ними. Кроме того, при увеличении момента количества движения ядер  $N$  взаимодействие этого момента с другими изменяется, приводя к изменению характера связи.

Большинство электронных состояний двухатомных молекул, рассматриваемых в настоящем Справочнике, являются состояниями шести типов:  $^1\Sigma, ^2\Sigma, ^3\Sigma, ^4\Pi, ^2\Pi$  и  $^3\Pi$ , причем характер связи в этих состояниях (кроме состояний  $^1\Sigma$ ) относится к случаям Гунда  $a, b$  или соответствует промежуточному между ними. Ниже приводятся выражения для уровней вращательной энергии молекул в состояниях типа  $^2\Sigma, ^3\Sigma, ^2\Pi$  и  $^3\Pi$  (для состояний  $^4\Pi$  выражение для вращательной энергии совпадает с выражением для состояния  $^1\Sigma$ ).

Уравнения для энергии уровней молекул в  $^2\Sigma$ -состояниях, относящихся к случаю Гунда  $b$ , к которому могут быть отнесены все исследованные до настоящего времени состояния этого типа, были получены Малликемом [2976].

<sup>1</sup> Слагаемое  $f(K, J-K)$  в общем случае обусловлено: а) взаимодействием векторов  $S$  и  $\Lambda$ , которое равно нулю при  $\Lambda=0$ ; б) взаимодействием вектора  $S$  с магнитным полем молекулы, возникающим при вращении ядер ее атомов, которое равно  $\frac{\gamma}{2} [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)]$ , где  $\gamma$  — постоянная; в) взаимодействием спинов электронов, которое не равно нулю при  $S > 1/2$ .

Эти уравнения различны для обоих подсостояний и имеют следующий вид:

$$F_v^{(1)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 - \frac{\gamma}{2} (K + 1),$$

$$F_v^{(2)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 + \frac{\gamma}{2} K,$$
(I.23)

где  $K$  — вращательное квантовое число, которое принимает значения  $0, 1, 2, \dots$ . Квантовое число полного момента количества движения  $J$  равно  $K \pm S = K \pm 1/2$  и принимает для подсостояния  $F_v^{(1)}(K)$  значения  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ , а для подсостояния  $F_v^{(2)}(K)$  значения  $3/2, 5/2, 7/2, \dots$ . Для изученных молекул  $\gamma \ll B_v$ , и только в случае HgH постоянная  $\gamma$  соизмерима с  $B_v$ .

Вращательные уровни молекул в  $^3\Sigma$ -состояниях, при связи, промежуточной между случаями Гунда  $a$  и  $b$ , описываются уравнениями, предложенными Шлаппом [3623]<sup>1</sup>:

$$F_v^{(1)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 + B_v (2K + 3) - \lambda + \mu (K + 1) -$$

$$- \sqrt{(2K + 3)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v},$$

$$F_v^{(2)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2,$$
(I.24)

$$F_v^{(3)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 - B_v (2K - 1) - \lambda - \mu K +$$

$$+ \sqrt{(2K - 1)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v},$$

где  $K=0, 1, 2, \dots$ ; квантовое число  $J$  для подсостояний  $F_v^{(1)}(K)$ ,  $F_v^{(2)}(K)$  и  $F_v^{(3)}(K)$  принимает значения  $K + 1, K$  и  $K - 1$ , причем в подсостояниях  $F_v^{(2)}(K)$  и  $F_v^{(3)}(K)$  отсутствуют уровни с  $K = 0$ .

Для всех изученных молекул постоянная  $\lambda$  соизмерима с  $B_v$ , а  $\mu \ll \lambda$ .

Вращательные уровни молекул в  $^2\Pi$ -состояниях для связи, промежуточной между случаями Гунда  $a$  и  $b$ , могут быть представлены уравнениями Хилла и Ван-Флека [2073]:

$$F_v^{(1)}(J) = -0,75 B_v + B_v J (J + 1) - D_v J^2 (J + 1)^2 +$$

$$+ B_v \sqrt{J (J + 1) + \frac{1}{4} - \frac{A}{B_v} + \frac{1}{4} \left(\frac{A}{B_v}\right)^2},$$
(I.25)

$$F_v^{(2)}(J) = -0,75 B_v + B_v J (J + 1) - D_v J^2 (J + 1)^2 -$$

$$- B_v \sqrt{J (J + 1) + \frac{1}{4} - \frac{A}{B_v} + \frac{1}{4} \left(\frac{A}{B_v}\right)^2}.$$

Для подсостояния  $^2\Pi_{1/2}$  квантовое число  $J$  принимает значения  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ , для подсостояния  $^2\Pi_{3/2}$  — значения  $3/2, 5/2, 7/2, \dots$ . Постоянная  $A$  для случая Гунда  $b$  соизмерима с вращательной постоянной молекулы  $B_v$ , тогда как для случая Гунда  $a$   $A \gg B_v$ .

Энергия вращательных уровней молекул в  $^3\Pi$ -состоянии со спин-орбитальной связью,

<sup>1</sup> Для  $^3\Sigma$ -состояний, близких к случаю Гунда  $b$ , соответствующие уравнения были предложены Крамерсом [2473]; в обозначениях, принятых в уравнении (I.24), они могут быть представлены следующим образом:

$$F_v^{(1)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 - \frac{2\lambda (K + 1)}{2K + 3} + \mu (K + 1);$$
(I.24a)

$$F_v^{(2)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2;$$

$$F_v^{(3)}(K) = B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 - \frac{2\lambda K}{2K - 1} - \mu K.$$

промежуточной между случаями Гунда *a* и *b*, описывается уравнениями, полученными Будо [1005]:

$$F_v^{(1)}(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 - B_v \left\{ [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} + \frac{2}{3} \frac{[y_2 - 2J(J+1)]}{[y_1 + 4J(J+1)]} \right\}$$

$$F_v^{(2)}(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + B_v \frac{4}{3} \frac{[y_2 - 2J(J+1)]}{[y_1 + 4J(J+1)]}, \quad (I.26)$$

$$F_v^{(3)}(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + B_v \left\{ [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2}{3} \frac{[y_2 - 2J(J+1)]}{[y_1 + 4J(J+1)]} \right\},$$

где  $y_1 = Y(Y-4) + \frac{4}{3}$ ,  $y_2 = Y(Y-1) - \frac{4}{9}$ ,  $Y = \frac{1A}{B}$ ,

а квантовое число *J* для подсостояния  ${}^3\Pi_0$  принимает значения 0, 1, 2, . . . , для подсостояния  ${}^3\Pi_1$  — значения 1, 2, 3, . . . , для подсостояния  ${}^3\Pi_2$  — значения 2, 3, 4, . . .

Следует отметить, что для состояний, не принадлежащих к рассмотренным типам электронных состояний, постоянные расщепления в уравнениях (I.21) и (I.22), а также в аналогичном общем уравнении для случая, промежуточного между случаями Гунда *a* и *b*, как правило, неизвестны.

**О статистических весах вращательных состояний двухатомных молекул.** Без учета спинов ядер атомов, образующих молекулу, статистический вес уровней ее вращательной энергии равен  $2J + 1$ . Для учета спинов ядер в случае несимметричных молекул, т. е. молекул, ядра атомов которых отличаются по своей массе или заряду, эта величина должна быть умножена на произведение  $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)$ , где  $I_1$  и  $I_2$  — спины соответствующих ядер. Таким образом, статистический вес вращательных уровней несимметричных молекул равен

$$(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)(2J + 1). \quad (I.27)$$

У симметричных двухатомных молекул уровни вращательной энергии, соответствующие четным и нечетным значениям квантового числа *J*, имеют различную зависимость от величины этого квантового числа (см. Герцберг [151], стр. 94). В одной последовательности уровней статистический вес равен

$$p_1 = I(2I + 1)(2J + 1), \quad (I.28)$$

а в другой он равен

$$p_2 = (I + 1)(2I + 1)(2J + 1), \quad (I.29)$$

где *I* — спин ядер атомов, образующих молекулу.

Если электронное состояние молекулы характеризуется индексами  $\bar{u}$  или  $\bar{g}$  (например,  ${}^1\Sigma_g^+$  или  ${}^3\Sigma_u^-$ )<sup>1</sup>, а спин ядра является полуцелым числом, то вращательные уровни с нечетными значениями *J* (или *K* для случая Гунда *b*) имеют статистический вес  $p_1$ , а с четными —  $p_2$ . Когда спин ядра — целое число, уровням с четными значениями квантового числа *J* (или *K*) соответствуют статистические веса  $p_1$ , а с нечетными —  $p_2$ . В тех случаях, когда состояния характеризуются индексами  $\bar{u}$  или  $\bar{g}$  (например,  ${}^1\Sigma_g^-$  или  ${}^2\Sigma_g^-$ -состояния), имеет место обратное соотношение (см. табл. 5).<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Индексы + (плюс), — (минус), *u* и *g* характеризуют симметрию электронной волновой функции молекулы. Если электронная волновая функция не меняется при отражении от плоскости, проведенной через ядра атомов молекулы, соответствующее ей состояние называется симметричным и обозначается индексом +; если же волновая функция меняет знак на обратный, состояние называется антисимметричным и обозначается индексом —. Для молекул, имеющих ядра с одинаковыми зарядами, состояния дополнительно различаются по их четности. Если электронная волновая функция не меняет знак при изменении знака координат всех электронов, соответствующее состояние называется четным и обозначается индексом *g*. Если при изменении знака координат электронов волновая функция меняет знак, состояние нечетное и обозначается индексом *u*.

Таблица 5

Статистические веса вращательных уровней симметричных молекул

| Индексы электронного состояния          |          | +<br><i>g</i> | -<br><i>u</i> | -<br><i>g</i> | +<br><i>u</i> |
|---|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Ядерный спин                            |          | целый         | полуцелый     | целый         | полуцелый     |
| Статистический вес вращательных уровней | четных   | $\rho_1$      | $\rho_2$      | $\rho_2$      | $\rho_1$      |
|   | нечетных | $\rho_2$      | $\rho_1$      | $\rho_1$      | $\rho_2$      |

Из изложенного в частности следует, что у симметричных двухатомных молекул, когда спин ядра равен нулю (как у атома  $O^{16}$ ), отсутствует каждый второй вращательный уровень (четный или нечетный в зависимости от симметрии волновых функций).

В случае электронных состояний со значениями  $\Lambda > 0$  ( $\Pi$ ,  $\Delta$  и т. д.) каждый вращательный уровень состоит из двух компонент, обусловленных  $\Lambda$ -удвоением. Эти компоненты имеют соответственно статистические веса  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , причем при последовательном изменении квантового числа  $J$  нижней и верхней компоненте поочередно соответствуют статистические веса  $\rho_1$  и  $\rho_2$ .

**Выбор и оценки молекулярных постоянных.** На основании изложенного выше, энергия любого состояния, которое соответствует квантовым числам  $v$  и  $J$  (или  $K$ ) и принадлежит  $i$ -му электронному состоянию с энергией возбуждения  $T_e^{(i)}$ , может быть найдена из соотношения:

$$E^{(i)} = T_e^{(i)} + G^{(i)}(v) + F_v^{(i)}(J). \quad (I.30)$$

Постоянные в уравнении (I.30) определяются из анализа электронных, колебательных и вращательных спектров молекул. Методы определения этих постоянных, которые в настоящем Справочнике называются *молекулярными постоянными*, изложены в монографии Герцберга [151, 2020] (см. также [241, 2252, 3825]).

В настоящем Справочнике молекулярные постоянные двухатомных молекул принимались на основании анализа результатов исследований спектров соответствующих молекул, опубликованных в литературе до 1961 г. Краткий обзор результатов исследований спектров каждой молекулы и обоснование выбора значений постоянных, принятых в Справочнике, даны в разделах по молекулярным постоянным соответствующих глав. Следует отметить, что выбор постоянных двухатомных молекул был существенно облегчен тем, что в 1950 и 1951 гг. Герцбергом [2020] и коллективом авторов под редакцией Розена [649] были опубликованы сводки рекомендованных значений постоянных двухатомных молекул. В этих сводках была практически исчерпывающе рассмотрена вся литература, опубликованная до 1949 и 1950 гг. соответственно. Поэтому в тех случаях когда после издания указанных сводок в литературе не были опубликованы новые исследования спектров данной молекулы, ее постоянные принимались в соответствии с рекомендациями авторов упомянутых изданий [2020 и 649].

Значения постоянных двухатомных молекул, принятые в настоящем Справочнике, приведены в отдельных таблицах для соединений, рассматриваемых в каждой главе. В этих таблицах приводятся значения постоянных в уравнениях (1.5), (1.15) и (1.16) для всех электронных состояний соответствующих молекул, имеющих энергии возбуждения до  $50\,000\text{ см}^{-1}$  (в тех случаях, когда термодинамические функции газа вычислялись для  $T \leq 20\,000^\circ\text{ К}$  приведены все состояния с  $T_e \leq 100\,000\text{ см}^{-1}$ ), а также энергии возбуждения этих состояний и равновесные межатомные расстояния для них. В тех случаях, когда это могло существенно повысить точность последующих расчетов (главным образом для расчетов при температурах выше  $6000^\circ\text{ К}$ ), помимо выбора постоянных, найденных экспериментально, проводилось также определение величины  $J_{\max}$  и составлялись новые уравнения для  $G(v)$ , удовлетворяющие условиям, указанным на стр. 44.

Выше уже отмечалось, что из-за экспериментальных трудностей, малой вероятности

многих оптических переходов и ряда других причин при анализе спектров двухатомных молекул, даже в наиболее благоприятных случаях, удается, как правило, определить только часть постоянных в уравнениях для  $G(v)$  и  $F_v(J)$ , главным образом постоянные при низких степенях квантовых чисел. Вращательная структура спектров из-за ее сложного характера и недостаточной разрешающей силы современных спектральных приборов часто вообще не может быть исследована, и в этих случаях постоянные в уравнениях для уровней вращательной энергии не могут быть определены экспериментально. Наконец, спектры ряда двухатомных молекул, в том числе некоторых молекул, рассматриваемых в настоящем Справочнике, до настоящего времени не были получены, и, таким образом, все молекулярные постоянные таких соединений неизвестны.

В тех случаях, когда все постоянные молекулы неизвестны, или известна только часть постоянных, неизвестные величины могут быть оценены на основании различных теоретических или эмпирических соотношений. Найденные таким образом постоянные содержат погрешности, величина которых определяется как точностью примененных методов оценки, так и тем, какие постоянные известны для данной молекулы из экспериментальных данных. Рассмотрим методы оценки постоянных двухатомных молекул, применявшиеся при подготовке настоящего Справочника.

На стр. 40 указывалось, что определение общего числа стабильных электронных состояний двухатомной молекулы и их взаимного расположения из-за наличия у нее отталкивательных состояний требует применения сложных квантово-механических методов расчета, которые могут быть доведены до численных результатов только для наиболее простых молекул, таких, как  $\text{H}_2^+$  или  $\text{H}_2$ . Однако из экспериментальных данных известно, что расположение нижних стабильных электронных состояний у молекул АВ и АС, где В и С — элементы одной группы Периодической таблицы, обычно идентично<sup>1</sup>. Это позволяет в ряде случаев, когда отсутствуют экспериментальные данные, предсказать для некоторых молекул существование стабильных состояний, не наблюдавшихся в спектрах до настоящего времени, и оценить энергии возбуждения таких состояний. Последние могут быть найдены по соотношению, предложенному Шифриным [463], согласно которому отношение энергий возбуждения  $i$ -го состояния молекул АВ и АС обратно пропорционально отношению равновесных межатомных расстояний этих молекул в основном состоянии:

$$\frac{T_e^i(\text{AB})}{T_e^i(\text{AC})} = \frac{r_{\text{A-C}}}{r_{\text{A-B}}}. \quad (\text{I.31})$$

Это соотношение выполняется тем лучше, чем ближе аналогия в структуре электронных оболочек атомов В и С.

Если для данного электронного состояния молекулы известны постоянные  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  и  $B_0$ , некоторые другие постоянные в уравнениях для  $G(v)$  и  $F_v(J)$ , и прежде всего  $a_1$ ,  $D_e$  и  $H_e$ , могут быть вычислены при помощи различных приближенных соотношений, полученных теоретически. Такие соотношения могут быть получены, в частности, на основании работы Данама [1418, 1419], который аппроксимировал потенциальную функцию двухатомной молекулы рядом по степеням  $\xi = \frac{r - r_e}{r_e}$ :

$$V(r) = a_0 \xi^2 (1 - a_1 \xi + a_2 \xi^2 - \dots), \quad (\text{I.32})$$

где  $a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}$ ,  $a_1, a_2, a_3, \dots$  — постоянные. При  $a_1 = a_2 = a_3 \dots = 0$  эта функция потенциальной энергии тождественна потенциальной функции гармонического осциллятора.

$$V(r) = a_0 \xi^2 = \frac{1}{2} h c k_e (r - r_e)^2, \quad (\text{I.33})$$

$$\text{где} \quad k_e = 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2 = h c a_0 \frac{2}{r_e^2}.$$

<sup>1</sup> Это правило иногда сохраняется для изоэлектронных молекул даже в тех случаях, когда атомы А, В и С принадлежат к разным группам.

После подстановки функции  $V(r)$  в уравнение Шредингера для уровней энергии молекулы в синглетном электронном состоянии получается уравнение

$$E = Y_{00} + Y_{10}(v + 1/2) + Y_{20}(v + 1/2)^2 + Y_{30}(v + 1/2)^3 + \dots + \\ + [Y_{01} + Y_{11}(v + 1/2) + Y_{21}(v + 1/2)^2 + \dots] J(J + 1) + \\ + [Y_{02} + Y_{12}(v + 1/2) + \dots] J^2(J + 1)^2 + \dots, \quad (I.34)$$

где  $Y_{10}, Y_{20}, Y_{30}, \dots$  соответствуют постоянным  $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$ , а коэффициенты  $Y_{01}, Y_{11}, Y_{02}, \dots$  — постоянным  $B_e, \alpha_1, D_e, \dots$ .

Данем показал, что постоянные  $Y_{ik}$  в уравнении (I.34) могут быть представлены через частоту колебания молекулы  $\omega_e$ , ее вращательную постоянную  $B_e$  и функции коэффициентов  $a_1, a_2, \dots$  в уравнении (I.32). Отсюда, в частности, можно получить следующие простые соотношения для постоянных  $\alpha_1, D_e$  и  $H_e$  через  $\omega_e$  и  $B_e$ :

$$\alpha_1 = \frac{6B_e^2}{\omega_e}, \quad (I.35)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \quad (I.36)^1$$

$$H_e = \frac{2D_e^2}{B_e} - \alpha_1 \omega_e \frac{D_e^2}{6B_e^3}. \quad (I.37)$$

Близкие соотношения были получены рядом авторов на основании применения потенциальных функций другого вида. Так, Пикерис [3212], применив функцию Морзе, получил соотношение

$$\alpha_1 = \frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[ \sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}} - 1 \right]. \quad (I.38)$$

Для постоянной  $\beta_1$  в уравнениях (I.16) Бэрдж (см. [2252]) получил соотношение

$$\beta_1 = D_e \left[ \frac{\omega_e}{24B_e} \left( \frac{\alpha_1}{B_e} \right)^2 + 5 \left( \frac{\alpha_1}{B_e} \right) - 8 \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} \right]. \quad (I.39)$$

Однако все эти соотношения являются приближенными. В то время как значения постоянных  $D_e$  и  $H_e$ , вычисленные по соотношениям (I.36) и (I.37), хорошо согласуются с экспериментальными данными, аналогичные оценки постоянной  $\alpha_1$  (а также  $\omega_e x_e$ ) приводят к значениям, которые могут отличаться от величин, найденных экспериментально, на десятки процентов<sup>2</sup>.

Анализ различных соотношений, полученных для разных потенциальных функций, дан в обзорах Варшни [4072, 4073, 4074]. В последней из этих работ дан также анализ различ-

<sup>1</sup> Величина  $D_0$  может быть вычислена по аналогичному соотношению

$$D_0 = \frac{4B_0^3}{\omega_0^2}. \quad (I.36a)$$

<sup>2</sup> Определение из соотношений Данема коэффициентов при высоких степенях квантовых чисел  $v$  и  $J$  для последующего улучшения аппроксимации уравнениями (I.4) и (I.15) энергии высоких колебательных и вращательных уровней невозможно, так как функция (I.32) хорошо описывает потенциальную энергию молекулы только в области ее минимума, т. е. при  $r \sim r_e$ . При значениях  $r \gg r_e$ , которые соответствуют большим  $v$  и  $J$ , функция (I.32) становится расходящейся.

ных полуэмпирических формул, которые могут применяться для оценки постоянных. В настоящем Справочнике оценки постоянных  $D_e$  и  $H_e$  проводились по формулам (I.36), (I.37), а постоянных  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  — по уравнениям (I.38) и (I.39) соответственно.

В литературе известны также приближенные формулы, позволяющие оценивать величину постоянной  $\omega_e x_e$  через  $\omega_e$  и  $B_e$ . Однако использование этих формул дает неудовлетворительные результаты, если постоянная  $\omega_e x_e$  оценивается для последующего расчета термодинамических функций при высоких температурах, так как в последнем случае необходимо, чтобы постоянные  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  обеспечивали схождение колебательных уровней в области диссоциационного предела. Поэтому в тех случаях, когда энергия диссоциации молекулы известна из независимых данных, для оценки постоянной  $\omega_e x_e$  целесообразнее применять соотношение (I.12). Так, если из анализа спектра может быть определена только величина  $\Delta G_{1/2}$  (что имеет место во всех случаях, когда в колебательном спектре наблюдается только одна полоса, соответствующая переходу между состояниями  $v = 1$  и  $v = 0$ , или в электронном спектре наблюдаются только полосы, соответствующие переходам из этих двух состояний), постоянные  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  могут быть найдены решением системы двух уравнений:

$$\frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = D_e, \quad \Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e. \quad (\text{I.40})$$

Для ряда двухатомных молекул, рассматриваемых в настоящем Справочнике, экспериментальные данные об их постоянных отсутствуют полностью. Поскольку для вычисления термодинамических функций газов статистическими методами необходимы, по крайней мере, значения частоты колебания и вращательной постоянной молекул газа в их основном состоянии (см. ниже стр. 93), при отсутствии соответствующих экспериментальных данных расчеты могут быть выполнены только после оценки указанных постоянных.

В настоящем Справочнике вращательные постоянные молекул в тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют, вычислялись по соотношению  $B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}$ , в котором величина межатомного расстояния, если она неизвестна, принималась на основании приближенной оценки. Оценка межатомного расстояния в двухатомной молекуле АВ обычно может быть сделана на основании величины длины связи А — В в какой-либо другой молекуле (см., например, оценку длины связи Ве — Сl в ВеСl из данных по ВеСl<sub>2</sub> на стр. 791). Величина  $r_{AB}$  может быть также оценена на основании ковалентных радиусов атомов А и В. Наконец, в работе [436] был предложен графический метод оценки величин  $B_e$ <sup>1</sup> на основании рассмотрения изменения этой постоянной в ряду однотипных соединений данного периода Периодической системы, например окислов или фторидов соответствующих элементов.

Частоты колебаний двухатомных молекул при отсутствии экспериментальных данных обычно вычислялись по соотношению, предложенному Гуггенхеймером [1880],

$$\omega_e = a (z_1, z_2)^{1/4} \mu^{-1/2} r_e^{-b}, \quad (\text{I.41})$$

где  $z_A, z_B$  — число валентных электронов атомов А и В,  $r_e$  — межатомное расстояние,  $\mu$  — приведенная масса молекулы,  $a$  и  $b$  — постоянные. Если  $\omega_e$  выражено в обратных сантиметрах,  $\mu$  — в атомных единицах массы и  $r_e$  — в ангстремах, то в случае молекул, у которых преобладает ковалентная связь,  $a = 2156$  и  $b = 1,23$ , а у молекул с ионным характером связи  $a = 2065$  и  $b = 0,92$ . Гуггенхеймер показал, что это соотношение позволяет вычислять частоты колебаний свыше 150 молекул с точностью до 5%.

Частоты колебаний двухатомных молекул могут также вычисляться через их силовые постоянные связи по соотношению (см. (I.33))

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad (\text{I.42})$$

<sup>1</sup> При оценках постоянных проведение различия между постоянными  $B_e$  и  $B_0$  теряет смысл.

после оценки величины  $k_e$ . Последняя обычно может быть оценена графически на основании изучения зависимости значений  $k_e$  для ряда однотипных соединений элементов данного периода или группы Периодической системы, так же как постоянная  $B_e$ . В некоторых случаях силовая постоянная молекулы АВ может быть оценена по силовой постоянной связи А — В в молекуле  $A_nB_m$ , если последняя известна в результате исследований спектров молекулы  $A_nB_m$ . Следует отметить, что в настоящем Справочнике оценка постоянных обычно проводилась одновременно несколькими методами, что позволяло приближенно определить величины возможных погрешностей оцененных величин.

В заключение рассмотрим случай, когда постоянные двухатомных молекул могут быть вычислены с высокой точностью без исследования их спектров. Известно (см. [151]), что постоянные двух молекул (АВ) и (АВ)<sup>i</sup>, которые отличаются изотопами атомов А или В (или обоих атомов)<sup>1</sup>, различны. Согласно современным представлениям потенциальные энергии изотопных модификаций молекулы, их силовые постоянные  $k_e$  и равновесные межатомные расстояния  $r_e$  одинаковы, поскольку они зависят только от заряда ядер атомов и строения электронной оболочки молекулы и не зависят от массы ядер.

Из соотношений (I.42) и (I.17) видно, что частота колебания  $\omega_e$  и вращательная постоянная  $B_e$  пропорциональны  $\mu^{-1/2}$  и  $\mu^{-1}$  соответственно. Поэтому отношение частот колебаний двух изотопных модификаций данной молекулы равно отношению их приведенных масс в степени  $-1/2$ , а отношение вращательных постоянных — отношению приведенных масс в степени  $-1$ . Если обозначить  $\sqrt{\mu/\mu_i}$  через  $\rho$ , то отношения различных постоянных изотопных модификаций молекулы пропорциональны различным степеням величины  $\rho$ . Соответствующие отношения для постоянных молекул АВ и (АВ)<sup>i</sup>, входящих в уравнения (I.4), (I.15), (I.16), могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned}\omega_e^i &= \rho \omega_e^*, & \omega_e x_e^i &= \rho^2 \omega_e x_e^*, & \omega_e y_e^i &= \rho^3 \omega_e y_e^*, & \omega_e z_e^i &= \rho^4 \omega_e z_e^*, \dots, \\ B_e^i &= \rho^2 B_e^*, & \alpha_1^i &= \rho^3 \alpha_1^*, & \alpha_2^i &= \rho^4 \alpha_2^*, & \alpha_3^i &= \rho^5 \alpha_3^*, \dots, \\ D_e^i &= \rho^4 D_e^*, & \beta_1^i &= \rho^5 \beta_1^*, & \beta_2^i &= \rho^6 \beta_2^*, \dots, \\ H_e^i &= \rho^6 H_e^*, & \gamma_1^i &= \rho^7 \gamma_1^*, \dots,\end{aligned}\tag{I.43}$$

где  $\rho = \sqrt{\mu/\mu_i}$ , а  $\mu$  и  $\mu_i$  — приведенные массы молекул АВ и (АВ)<sup>i</sup> соответственно.

Приведенные соотношения являются приближенными; они получены на основании упрощенной квантово-механической теории двухатомных молекул. Однако для всех молекул, не содержащих атомы водорода и его изотопов, эти соотношения выполняются с точностью, не уступающей точности современных экспериментальных данных. Для водорода и его изотопов, а также для гидридов легких элементов погрешности при использовании приведенных формул становятся существенными.

В работе [417] на основании использования соотношений Данема (см. выше) было показано, что во втором приближении в выражения (I.43) должен быть введен поправочный множитель вида

$$1 \pm \frac{a}{\mu^r} (1 - \rho^2),\tag{I.44}$$

где  $a$  — небольшая постоянная. Из соотношения (I.44) видно, что погрешности при расчетах по формулам (I.43) тем меньше, чем меньше отличается от 1 величина  $\rho^2$  и чем больше приведенная масса молекулы АВ. Отсюда, в частности, следует, что при оценке постоянных молекул, содержащих изотоп тритий, следует исходить из постоянных изотопной модификации, содержащей дейтерий, а не протий.

#### §4. ПРОСТЫЕ-МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В отличие от двухатомных молекул многоатомные молекулы, в том числе наиболее простые, обладают значительно более сложными системами энергетических состояний. Так же как у двухатомных молекул, эти состояния обусловлены движением электронов моле-

<sup>1</sup> Такие молекулы в Справочнике будут называться изотопными модификациями данной молекулы.

кулы, колебаниями ядер ее атомов и вращением молекулы как целого относительно центра тяжести молекулы. Однако, если двухатомные молекулы имеют только два равных друг другу главных момента инерции, многоатомные молекулы в общем случае имеют три главных момента инерции, что существенно усложняет зависимость энергии вращательных состояний от величины квантового числа момента количества движения. Кроме того, в нелинейных многоатомных молекулах, состоящих из групп атомов, связанных ординарной химической связью, имеет место внутреннее вращение (свободное или заторможенное). Вместо одной колебательной степени свободы двухатомной молекулы, в многоатомной молекуле, состоящей из  $N$  атомов, число колебательных степеней свободы для линейных молекул равно  $3N - 5$ , а для нелинейных молекул  $3N - 6 - k$ , где  $k$  — число степеней свободы, приходящихся на внутреннее вращение.

Все это обуславливает сложность спектров многоатомных молекул, в особенности их электронно-колебательно-вращательных спектров, исследование которых необходимо для определения всей совокупности энергетических состояний молекулы. Сложность спектров многоатомных молекул и недостаточная разрешающая сила современных спектральных приборов являются причиной того, что до настоящего времени спектры даже наиболее простых многоатомных молекул изучены недостаточно полно, а теоретические представления об их энергетических состояниях, особенно об электронных состояниях многоатомных молекул, нуждаются в дальнейшей разработке.

Подробное изложение вопросов, связанных с энергетическими состояниями многоатомных молекул, требует привлечения теории групп и выходит за рамки настоящего Справочника. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся только рассмотрением вопросов, непосредственно относящихся к задачам, связанным с расчетами термодинамических функций газов. Следует отметить, что ограниченность экспериментальных данных о постоянных многоатомных молекул, как правило, не позволяет учитывать в расчетах термодинамических функций взаимодействие различных видов движения, возмущения отдельных состояний, ангармоничность колебаний и другие эффекты, что оправдывает элементарный характер рассмотрения этих вопросов в настоящем Справочнике. Для более полного ознакомления с соответствующим материалом следует обратиться к монографии Ельяшевича [186a]<sup>1</sup>.

Следует отметить, что энергетические состояния многоатомных молекул, а следовательно и их спектры, существенно зависят от строения и симметрии молекулы. В зависимости от того, какими элементами симметрии обладает многоатомная молекула в своей равновесной конфигурации, соответствующей минимуму потенциальной энергии, она относится к той или другой *точечной группе симметрии*. Молекулы, принадлежащие к одной и той же точечной группе, т. е. имеющие одинаковые элементы симметрии, имеют много общего в характере их электронных, колебательных и вращательных состояний. Укажем основные классы точечных групп, к которым принадлежит большинство простых многоатомных молекул.

Если единственным элементом симметрии является ось симметрии порядка  $p$ , молекула принадлежит к точечной группе  $C_p$ . В тех случаях, когда кроме оси симметрии имеется  $p$  плоскостей симметрии  $\sigma_v$ , проходящих через ось симметрии, молекула относится к точечной группе  $C_{pv}$ . Молекулы многих веществ, рассматриваемых в настоящем Справочнике, принадлежат к точечным группам  $C_{pv}$ ; такие нелинейные симметричные молекулы, как  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $CF_2$  и другие, принадлежат к точечной группе  $C_{2v}$ , а четырехатомные молекулы типа  $NH_3$  и  $SiF_3$  — к точечной группе  $C_{3v}$ . Все линейные молекулы, в том числе двухатомные, не имеющие центра симметрии, также принадлежат к одной из точечных групп этого класса, которая обозначается символом  $C_{\infty v}$ .

Молекула, имеющая кроме оси симметрии порядка  $p$  плоскость симметрии  $\sigma_h$ , перпендикулярную оси симметрии, относится к точечной группе  $C_{ph}$ . При наличии оси симметрии порядка  $p$  и  $p$  осей симметрии, перпендикулярных к ней, молекула принадлежит к точечной группе  $D_p$ ; молекула, имеющая дополнительно  $p$  плоскостей симметрии, проходящих через ось симметрии порядка  $p$  и делящих пополам углы между осями второго порядка, принадлежит к точечной группе  $D_{pd}$ ; наконец, если молекула имеет ось симметрии порядка  $p$ ,  $p$

<sup>1</sup> См. также Герцберг [152], Волькенштейн, Ельяшевич и Степанов [128], Вильсон, Дешиус и Кросс [127a], Таунс и Шавлов [416], а также оригинальные работы.

плоскостей симметрии  $\sigma_v$ , проходящих через ось, образуя между собой углы в  $360^\circ/p$ , а также плоскость симметрии  $\sigma_h$ , перпендикулярную оси симметрии, она относится к точечной группе  $D_{ph}$ <sup>1</sup>.

Среди молекул, рассматриваемых в настоящем Справочнике, плоские молекулы типа  $\text{BF}_3$  принадлежат к точечной группе  $D_{3h}$ , молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  — к точечной группе  $D_{2h}$ . Все линейные молекулы, в том числе двухатомные, имеющие плоскость симметрии, перпендикулярную оси молекулы, принадлежат к группе  $D_{\infty h}$ .

Среди точечных групп более высокой симметрии следует отметить тетраэдрические и октаэдрические группы. Молекулы, имеющие три взаимно-перпендикулярные оси симметрии второго порядка, четыре оси симметрии третьего порядка и шесть плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через две оси симметрии третьего порядка, принадлежат к точечной группе  $T_d$ . Среди молекул, рассматриваемых в Справочнике, к этой точечной группе относятся молекулы  $\text{P}_4$  и  $\text{SiH}_4$ . Молекулы, имеющие три взаимно-перпендикулярные оси симметрии четвертого порядка, четыре оси симметрии третьего порядка и центр симметрии, принадлежат к точечной группе  $O_h$ . Единственным примером молекул, относящихся к этой точечной группе, в настоящем Справочнике является  $\text{SF}_6$ .

**Электронные состояния многоатомных молекул.** Систематика электронных состояний многоатомных молекул различна для линейных и нелинейных молекул. Электрическое поле линейной многоатомной молекулы обладает осевой симметрией и в этом отношении аналогично электрическому полю двухатомной молекулы. Поэтому, так же как у двухатомных молекул, электронные состояния линейных многоатомных молекул характеризуются значениями квантового числа проекции полного орбитального момента электронов  $\Lambda$ , которое может принимать значения 0, 1, 2, ... Состояния со значениями  $\Lambda$ , равными 0, 1, 2, ..., называются  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -,  $\Delta$ -, ...-состояниями соответственно. Электронные состояния с  $\Lambda \geq 1$  дважды вырождены и, следовательно, имеют статистический вес 2.

Так же как у двухатомных молекул, электронные состояния линейных многоатомных молекул, помимо квантового числа  $\Lambda$ , характеризуются квантовым числом суммарного спина электронов  $S$  или квантовым числом проекции суммарного спина  $S$  на ось молекулы. Следует отметить, что основные электронные состояния линейных многоатомных молекул с заполненными электронными оболочками являются синглетными состояниями типа  $^1\Sigma$ .

У нелинейных многоатомных молекул полный орбитальный момент электронов  $L$  не имеет определенного значения, так же как у двухатомных молекул. Однако, в отличие от двухатомных молекул, его проекция на какое-либо направление также не имеет определенного значения и ее средняя величина равна нулю. Поэтому электронные состояния нелинейных многоатомных молекул, принадлежащих к определенным точечным группам симметрии, принято классифицировать по типам симметрии, так же как их колебательные состояния. В случае групп низшей симметрии (с осями симметрии не выше второго порядка) возможны только невырожденные электронные состояния  $A$  и  $B$ . Для молекул с выделенной осью симметрии, например принадлежащих к точечным группам  $D_{ph}$  и  $C_{pv}$ , электронные состояния разделяются на симметричные и антисимметричные по отношению к горизонтальным осям  $C_2$ , вертикальным плоскостям  $\sigma_v$  и горизонтальной плоскости  $\sigma_p$ . Симметрия электронной волновой функции по отношению к этим элементам симметрии обозначается цифровыми индексами и штрихами с правой стороны символа состояния, так же как и для колебательных состояний (см. ниже, стр. 60).

В случае, если молекула имеет по крайней мере одну ось симметрии третьего или более высокого порядка, помимо невырожденных электронных состояний типа  $A$  и  $B$ , она должна обладать дважды вырожденным электронным состоянием, которое обозначается символом  $E$ . Наконец, если она имеет не меньше трех осей симметрии третьего или более высокого порядка, наряду с невырожденными и дважды вырожденными электронными состояниями возможны трижды вырожденные электронные состояния  $F$ . Однако, в отличие от линейных многоатомных молекул, у которых стабильные электронные состояния могут быть как невырожденными, так и вырожденными в результате  $\Lambda$ -удвоения, у нелинейных многоатомных молекул вырожденные электронные состояния всегда нестабильны. Это положение

<sup>1</sup> Кроме указанных элементов симметрии, молекулы, принадлежащие к точечным группам  $D_{ph}$ , имеют  $p$  осей симметрии второго порядка, лежащих на пересечении плоскости  $\sigma_h$  с плоскостями  $\sigma_v$ .

было доказано Яном и Теллером [2202a], которые показали, что нелинейная молекула в вырожденном электронном состоянии оказывается нестабильной по отношению к некоторым неполносимметричным колебаниям. Нестабильность вырожденных электронных состояний нелинейных молекул весьма существенна для проведения термодинамических расчетов, так как тип электронных состояний многих молекул неизвестен из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных. Поскольку вырожденные электронные состояния нелинейных молекул нестабильны, во всех случаях можно считать, что статистический вес любого электронного состояния (без учета его мультиплетности) равен 1<sup>1</sup>. Мультиплетность электронных состояний нелинейных многоатомных молекул определяется значением квантового числа суммарного спина электронов. В основных электронных состояниях молекул с четным числом электронов суммарный спин электронов, как правило, равен нулю, а в молекулах с нечетным числом электронов  $S = 1/2$ .

При возбуждении одного из валентных электронов молекулы могут образовываться как синглетные, так и триплетные стабильные электронные состояния. В принципе возможно также возбуждение нескольких валентных электронов, приводящее к состояниям с  $S \geq 1$ , однако такие состояния являются редким исключением и для соединений, рассматриваемых в Справочнике, в настоящее время неизвестны.

**Колебательные состояния простых многоатомных молекул.** В классической механике многоатомная молекула может быть представлена системой материальных точек, колеблющихся около их равновесных положений во внутримолекулярном силовом поле. В первом приближении внутримолекулярный потенциал пропорционален квадратам относительных смещений ядер атомов из положений, соответствующих равновесной конфигурации молекулы. В этом случае потенциальная и кинетическая энергия могут быть представлены в виде суммы квадратов величин, называемых нормальными координатами (см. Приложение 4).

Движение каждой частицы системы в нормальных координатах удовлетворяет уравнению (П4. 12), а соответствующие колебания называются *нормальными колебаниями*. Для системы, состоящей из  $N$  частиц, число нормальных координат и нормальных колебаний равно числу колебательных степеней свободы, т. е.  $3N - 5$  для линейной системы и  $3N - 6$  для нелинейной системы. Корни векового уравнения, записанного в нормальных координатах (см. стр.973), являются частотами нормальных колебаний системы. При колебаниях частиц системы с частотой, соответствующей частоте одного из нормальных колебаний, каждая частица совершает простое гармоническое колебание в одной и той же фазе. Любое сложное колебание системы может рассматриваться как сумма нормальных колебаний с соответствующими амплитудами.

В нелинейных молекулах, не имеющих осей симметрии выше второго порядка, частоты всех нормальных колебаний различны. Однако в линейных молекулах и нелинейных молекулах, имеющих оси симметрии третьего и более высокого порядка, некоторые корни векового уравнения, а следовательно, и частоты нормальных колебаний совпадают. Такие колебания называются *вырожденными*, а степень вырождения обозначается символом  $d_n$ .

Нормальные колебания молекулы могут быть классифицированы по тем изменениям, которые вызывает каждое колебание. В соответствии с этим различают валентные, деформационные, крутильные и смешанные колебания простых многоатомных молекул. Валентные колебания соответствуют таким смещениям ядер атомов из положения равновесия, в результате которых происходит изменение длины химической связи между атомами. При деформационных колебаниях смещения ядер атомов приводят главным образом к изменению углов между направлением химических связей данного атома. Валентные и деформационные колебания разделяют на симметричные и антисимметричные, в зависимости от того, изменяются ли длины связей или углы между связями в одинаковой фазе или в противофазе. Крутильные колебания обусловлены смещениями ядер атомов, эквивалентными крутильному движению вокруг некоторой связи одной группы атомов молекулы относительно другой группы. По мере увеличения амплитуды колебаний крутильные колебания переходят во внутреннее вращение.

<sup>1</sup> Следует отметить, что в последние годы было показано, что некоторые нелинейные многоатомные молекулы, в частности соединения типа  $OsF_6$ , имеют стабильные вырожденные электронные состояния (см., например, [1118a]). Однако до настоящего времени для соединений элементов, рассматриваемых в настоящем Справочнике, стабильные вырожденные состояния неизвестны.

Более строгая, но менее наглядная классификация нормальных колебаний основана на применении теории групп. В настоящем Справочнике применяется классификация колебаний многоатомных молекул по типам симметрии нормальных колебаний в обозначениях, принятых Герцбергом [152]. Симметрия колебания определяется его поведением по отношению к операциям симметрии, допускаемым геометрической конфигурацией молекулы. Для нелинейных молекул различаются четыре типа симметрии  $A$ ,  $B$ ,  $E$  и  $F$ . Типы симметрии  $E$  и  $F$  соответствуют дважды вырожденным и трижды вырожденным колебаниям соответственно. Колебания типа симметрии  $A$  остаются неизменными при повороте молекулы вокруг ее главной оси симметрии  $C_p$  на угол  $360^\circ/p$ , в то время как колебания типа симметрии  $B$  антисимметричны по отношению к этой операции и, следовательно, изменяют свой знак. Цифры 1 и 2, а также буквы  $u$  и  $g$  около символов типов симметрии характеризуют симметрию данного колебания относительно других элементов симметрии молекулы. Так, для молекул, принадлежащих к точечным группам  $D_p$  и  $C_{pv}$ , колебания  $A_1$  являются симметричными по отношению к вращению молекулы вокруг оси порядка  $p$  и перпендикулярной к ней оси второго порядка (или отражению в плоскости симметрии  $\sigma_v$ ), в то время как колебания  $A_2$  симметричны по отношению к вращению вокруг главной оси симметрии, но антисимметричны по отношению к вращению вокруг оси симметрии второго порядка (или отражению в плоскости симметрии  $\sigma_v$ ).

Аналогичным образом колебания, симметричные относительно инверсии в центре симметрии, обозначаются индексом  $g$ , а антисимметричные к этой операции — индексом  $u$ ; наконец, штрихом отмечаются колебания, симметричные относительно плоскости симметрии  $\sigma_h$  (перпендикулярной главной оси симметрии), а двумя штрихами — антисимметричные по отношению к этой операции.

Классическое описание молекулярных колебаний является приближенным, так как в нем не учитывается дискретность колебательных состояний молекулы. В действительности в стабильном электронном состоянии, т. е. таком состоянии, в котором потенциальная энергия молекулы имеет минимум, соответствующий ее равновесной геометрической конфигурации, молекула обладает системой дискретных колебательных состояний. Если колебания молекулы могут рассматриваться как гармонические и независимые друг от друга, что является достаточно хорошим приближением и соответствует предположению о пропорциональности потенциальной энергии молекулы квадратам нормальных координат, энергия колебательных состояний молекулы описывается уравнением

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{n=1}^{n_v} \omega_n \left( v_n + \frac{1}{2} \right), \quad (I.45)$$

где  $\omega_n$  — частота  $n$ -го нормального колебания молекулы,  $v_n = 0, 1, 2, \dots$  — значения квантового числа  $n$ -го нормального колебания,  $n_v = 3N - 5$  — для линейных молекул и  $n_v = 3N - 6$  — для нелинейных молекул, не имеющих внутреннего вращения.

В общем случае, выполняющемся для всех нелинейных молекул, не имеющих осей симметрии выше второго порядка, значения частот всех нормальных колебаний  $\omega_n$  различны по величине, если не имеет место их случайное совпадение. Однако у молекул, обладающих более высокой симметрией, частоты различных нормальных колебаний оказываются, как это отмечалось выше, вырожденными благодаря симметрии молекулы. Так, у всех линейных молекул и молекул, имеющих одну ось симметрии третьего или более высокого порядка, одна или несколько пар нормальных колебаний имеют одинаковые частоты. Молекулы, имеющие несколько осей симметрии третьего или более высокого порядка, т. е. принадлежащие к тетраэдрическому и октаэдрическому точечным группам, помимо дважды вырожденных колебаний, обладают трижды вырожденными колебаниями. Если молекула имеет  $l$  вырожденных колебаний, число нормальных колебаний, имеющих различные частоты  $n_v$ , равно

$3N - 5 - l$  для линейных молекул и  $3N - 6 - \sum_{n=1}^{n_v} (d_n - 1)$  для нелинейных молекул, не

имеющих внутренних вращений. Тогда выражение для энергии колебательного состояния  $v_1, v_2, v_3, \dots$  может быть записано в виде

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{n=1}^{n'_v} \omega_n \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right), \quad (I.46)$$

где  $n'_v$  — число нормальных колебаний молекулы, имеющих различные частоты. Колебательное квантовое число  $v_n$  вырожденного колебания равно сумме колебательных квантовых чисел нормальных колебаний, имеющих одинаковую частоту.

Колебательные состояния одиночного гармонического осциллятора имеют статистический вес  $p_v = 1$ , статистический вес  $n$ -го дважды вырожденного колебания равен  $v_n + 1$ , а трижды вырожденного колебания —  $(v_n + 1)(v_n + 2) / 2$ . Статистический вес колебательного состояния  $v_1, v_2, v_3, \dots$ , обозначаемый как  $p_{v_1 v_2 v_3, \dots}$ , равен

$$p_{v_1 v_2 v_3, \dots} = \prod_{n=1}^{n'_v} \frac{(v_n + d_n - 1)!}{v_n! (d_n - 1)!}. \quad (I.47)$$

Если в выражении для потенциальной энергии молекулы (уравнение П4.3), кроме членов, пропорциональных квадратам смещения ядер атомов, учесть члены, пропорциональные третьей и четвертой степеням смещений, колебания молекулы не могут рассматриваться как независимые и гармонические. Энергия колебательных состояний многоатомной молекулы в этом приближении может быть представлена уравнением

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{n=1}^{n'_v} \omega_n \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right) + \sum_{n=1}^{n'_v} \sum_{k \geq n}^{n'_v} x_{nk} \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right) \left( v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum_{n=1}^{n'_v} \sum_{k \geq n}^{n'_v} g_{nk} l_n l_k, \quad (I.48)$$

где  $x_{nk}$  — постоянные ангармоничности колебаний, причем  $x_{nk} \ll \omega_n$  и  $x_{nk} \ll \omega_k$ ,  $g_{nk}$  — постоянные колебательного момента количества движения, причем  $g_{nk}$  отличны от нуля только для дважды вырожденных колебаний и  $l_n = v_n, v_n - 2, v_n - 4, \dots, 0$  или 1.

В основном колебательном состоянии ( $v_1 = v_2 = v_3 = \dots = 0$ ) колебательная энергия молекулы равна

$$G(0, 0, 0, \dots) = \sum_{n=1}^{n'_v} \omega_n \frac{d_n}{2} + \sum_{n=1}^{n'_v} \sum_{k \geq n}^{n'_v} x_{nk} \frac{d_n d_k}{4}. \quad (I.49)$$

Колебательная энергия молекулы, отнесенная к ее основному колебательному состоянию,  $G_0(v_1, v_2, v_3, \dots)$ , может быть записана в виде

$$G_0(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{n=1}^{n'_v} \omega_n^0 v_n + \sum_{n=1}^{n'_v} \sum_{k \geq n}^{n'_v} x_{nk} v_n v_k + \sum_{n=1}^{n'_v} \sum_{k \geq n}^{n'_v} g_{nk} l_n l_k, \quad (I.50)$$

где  $\omega_n^0 = \omega_n + x_{nn} d_n + \frac{1}{2} \sum_{k \neq n}^{n'_v} x_{nk} d_k$ .

Следует отметить, что при исследованиях спектров многоатомных молекул, как правило, не удается определить частоты нормальных колебаний молекулы и приходится ограничиться нахождением так называемых *основных частот*  $\nu_n$ , равных разности энергии основного колебательного состояния и состояния  $\nu_n = 1$  данной молекулы. Значения основной частоты  $n$ -го колебания  $\nu_n$  и частоты его нормального колебания  $\omega_n$  связаны между собой соотношением

$$\nu_n = \omega_n + x_{nn} (d_n + 1) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq n}^{n'} x_{nk} d_n + g_{nn} = \omega_n^0 + x_{nn} + g_{nn}. \quad (I.51)$$

Таким образом, значения основных частот и частот нормальных колебаний различаются на величину, пропорциональную постоянным ангармоничности, связанным с данным колебанием. Очевидно, что, если колебания молекул рассматриваются как гармонические, различие между частотами нормальных колебаний и основными частотами теряет смысл. Следует отметить, что основная частота каждого колебания имеет одинаковую симметрию с нормальным колебанием.

В тех случаях, когда энергия двух или нескольких колебательных состояний многоатомной молекулы, вычисленная по соотношениям (I. 45) или (I. 46), оказывается близкой по величине, действительная энергия этих состояний может существенно отличаться от вычисленных значений. Соответствующее изменение энергии колебательных состояний обусловлено *резонансным взаимодействием* между ними. Ввиду того, что в выражениях (I.45) и (I.46) не учитывается возможность резонансных взаимодействий между колебательными состояниями, вычисленные по этим уравнениям уровни энергии называются *невозмущенными*. Энергия колебательных состояний, возмущенных в результате резонансного взаимодействия, может быть найдена при решении векового уравнения

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & W_{lk} & 0 \\ W_{lk} & E_l^0 - E & W_{lm} \\ 0 & W_{lm} & E_m^0 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (I.52)$$

где  $E_k^0, E_l^0, E_m^0, \dots$  — энергии невозмущенных состояний,  $W_{lk}, W_{lm}, \dots$  — энергия резонансного взаимодействия между этими состояниями.

В тех случаях, когда резонансное взаимодействие между колебательными состояниями обусловлено кубической частью функции потенциальной энергии молекулы, оно называется ангармоническим резонансом первого порядка; если оно обусловлено членами, пропорциональными четвертой степени смещений атомов, взаимодействие называется ангармоническим резонансом второго порядка и т. д. Ангармонический резонанс первого порядка между состояниями типа  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  и  $(\nu_1 - 1, \nu_2 + 2, \nu_3)$  наблюдался у ряда молекул, таких, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HDO}$  и т. д.; этот резонанс назван *резонансом Ферми*. Энергия резонансного взаимодействия в случае резонанса Ферми имеет вид<sup>1</sup>

$$W_{kl} = W_{\nu_1-1, \nu_2+2, \nu_3}^{\nu_1 \nu_2 \nu_3} = \frac{1}{2} W_{\Phi} \sqrt{\nu_1 (\nu_2 + 1) (\nu_2 + 2)}, \quad (I.53)$$

где  $W_{\Phi}$  — постоянная резонанса.

Другой тип ангармонического резонанса — резонанс второго порядка между состояниями  $(\nu_1 \geq 2, \nu_2, \nu_3)$  и  $(\nu_1 - 2, \nu_2, \nu_3 + 2)$ , наблюдавшийся, например, у молекул  $\text{H}_2\text{O}$

<sup>1</sup> Выражения (I.53) и (I.54) соответствуют случаям, когда ангармонический резонанс имеет место между невырожденными колебательными состояниями. Энергия резонансного взаимодействия Ферми для трехатомных молекул в случае, когда одно из состояний является дважды вырожденным, имеет вид

$$W_{kl} = W_{\nu_1-1, (\nu_2+2)^l, \nu_3}^{\nu_2, \nu_2^l, \nu_3} = \frac{1}{2} W_{0\Phi\Phi} \sqrt{\nu_1 (\nu_2 - 2)^l - l^2} \quad (I.53a)$$

и  $C_2H_2$ , получил название *резонанса Дарлингга—Деннисона*. В этом случае энергия взаимодействия может быть найдена из соотношения

$$W_{kl}^{-} = W_{v_1-1, v_2, v_3+2}^{v_1 \geq 2, v_2, v_3} = \frac{1}{2} W_D \sqrt{v_1(v_1-1)(v_3+1)(v_3+2)}, \quad (I.54)$$

где  $W_D$  — постоянная резонанса<sup>1</sup>.

Нильсен [3085] показал, что теоретически возможны как ангармонические резонансы первого и второго порядков между другими типами колебательных состояний, так и ангармонические резонансы более высоких порядков. Однако, как показал Нильсен, чем выше порядок резонанса, тем меньше его влияние на энергию колебательных состояний. Следует отметить, что сумма энергий колебательных состояний, возмущенных резонансным взаимодействием, равна сумме энергии этих состояний без учета возмущений, и, следовательно, резонанс приводит как бы к взаимному отталкиванию соответствующих колебательных состояний.

**Вращательные состояния многоатомных молекул.** В каждом колебательном состоянии многоатомная молекула обладает системой уровней вращательной энергии, связанных с моментом количества движения ядер атомов молекулы вокруг ее центра тяжести<sup>2</sup>. Соотношения, связывающие энергию вращательных состояний многоатомной молекулы со значениями квантового числа момента количества движения ядер ее атомов, зависят от симметрии молекулы. Все многоатомные молекулы могут быть подразделены на четыре типа:

- 1) *линейные молекулы*;
- 2) молекулы типа *асимметричного волчка*, у которых три главных момента инерции различны по величине;
- 3) молекулы типа *симметричного волчка*, у которых два главных момента инерции равны, а третий больше или меньше двух остальных;
- 4) молекулы типа *сферического волчка*, имеющие три одинаковых главных момента инерции.

Линейные молекулы принадлежат к точечной группе  $D_{\infty h}$ , если у них есть центр симметрии, и к точечной группе  $C_{\infty h}$ , если центр симметрии у них отсутствует. Оси главных моментов инерции линейных молекул всегда перпендикулярны оси молекулы. Без учета моментов количества движения электронов уровни вращательной энергии линейной многоатомной молекулы могут быть представлены уравнением, аналогичным тому, которое описывает уровни энергии двухатомных молекул в  $^1\Sigma$ -состоянии:

$$F_{v_1, v_2, v_3, \dots}(J) = B_{v_1, v_2, v_3, \dots} J(J+1) - D_{v_1, v_2, v_3, \dots} J^2(J+1)^2, \quad (I.55)$$

где  $B_{v_1, v_2, v_3, \dots} = \frac{h}{8\pi^2 I_{v_1, v_2, v_3, \dots}}$  — вращательная постоянная молекулы в колебательном состоянии

$v_1, v_2, v_3, \dots$ ,  $D_{v_1, v_2, v_3, \dots}$  — постоянная центробежного растяжения в этом состоянии,  $J$  — квантовое число момента количества движения,  $I$  — главный момент инерции молекулы. Зависимость постоянных  $B_{v_1, v_2, v_3, \dots}$  от колебательных квантовых чисел определяется соотношениями типа

$$B_{v_1, v_2, v_3, \dots} = B_e - \sum_{n=1}^{n'_v} \alpha_n \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right) + \sum_{n=1}^{n'_v} \sum_{k \neq n}^{n'_v} \gamma_{nk} \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right) \left( v_k + \frac{d_k}{2} \right), \quad (I.56)$$

где  $B_e$  — вращательная постоянная, соответствующая равновесной конфигурации молекулы,  $\alpha_n$  и  $\gamma_{nk}$  — постоянные взаимодействия вращения и колебания,  $d_n$  — степень вырождения  $n$ -го колебания. Зависимость постоянной  $D_{v_1, v_2, v_3, \dots}$  от колебательных квантовых чисел может быть также представлена уравнением типа уравнения (I.56).

<sup>1</sup> Резонансное взаимодействие возможно только в тех случаях, когда колебательные состояния с близкими энергиями описываются волновыми функциями одинаковой симметрии, или, иначе говоря, если соответствующие колебания имеют одинаковый тип симметрии.

<sup>2</sup> Взаимодействие момента количества движения ядер атомов и движения электронов для многоатомных молекул не исследовалось и в дальнейшем рассматриваться не будет.

К молекулам типа симметричного волчка принадлежат молекулы, имеющие одну ось симметрии третьего или более высокого порядка. Оси двух равных главных моментов инерции симметричных волчков перпендикулярны оси симметрии высшего порядка, а ось третьего главного момента инерции всегда совпадает с ней. Уровни энергии молекул типа симметричного волчка с учетом центробежного растяжения могут быть представлены уравнением

$$F_{v_1, v_2, v_3, \dots}(J, K) = B_{v_1, v_2, v_3, \dots} J(J+1) + (A_{v_1, v_2, v_3, \dots} - B_{v_1, v_2, v_3, \dots}) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4, \quad (I.57)$$

где  $A$  и  $B$  — вращательные постоянные,

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B},$$

$I_A$  — главный момент инерции относительно оси, совпадающей с осью симметрии молекулы,  $I_B$  — главный момент инерции относительно оси, перпендикулярной оси симметрии,  $K$  — квантовое число составляющей момента  $J$  на ось симметрии молекулы, и, следовательно,  $K$  принимает значения от  $-J$  до  $+J$ . Если  $A > B$  ( $I_A < I_B$ ), волчок называется вытянутым, если  $A < B$  ( $I_A > I_B$ ), волчок называется сплюснутым.

В уравнении (I.57) зависимость постоянных  $D_J$ ,  $D_{JK}$  и  $D_K$  от колебательных квантовых чисел не принимается во внимание. Соответствующая зависимость постоянных  $A_{v_1, v_2, v_3, \dots}$  и  $B_{v_1, v_2, v_3, \dots}$ , может быть представлена уравнениями

$$A_{v_1, v_2, v_3, \dots} = A_e - \sum_n \alpha_n^A \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right), \quad (I.58)$$

$$B_{v_1, v_2, v_3, \dots} = B_e - \sum_n \alpha_n^B \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right), \quad (I.59)$$

где  $A_e$  и  $B_e$  — вращательные постоянные молекулы, соответствующие ее равновесной конфигурации.

Из соотношения (I.57) видно, что все состояния симметричного волчка с  $K > 0$  дважды вырождены.

К молекулам типа сферического волчка принадлежат молекулы, имеющие несколько осей симметрии третьего или более высокого порядка. В отличие от симметричных волчков молекулы типа сферического волчка не имеют выделенного направления в пространстве. Энергия вращательных уровней сферических волчков описывается уравнением

$$F_{v_1, v_2, v_3, \dots}(J) = B_{v_1, v_2, v_3, \dots} J(J+1) - D_{v_1, v_2, v_3, \dots} J^2 (J+1)^2, \quad (I.60)$$

которое может быть получено непосредственно из (I.57) при  $A = B$ . Зависимость постоянной  $B_{v_1, v_2, v_3, \dots}$  от колебательных квантовых чисел, так же как в случае линейных молекул, может быть представлена соотношением (I.56)<sup>1</sup>.

К молекулам типа асимметричного волчка относятся молекулы, не имеющие осей симметрии выше второго порядка<sup>2</sup>. Уровни вращательной энергии молекул типа асимметричного волчка без учета центробежного растяжения и взаимодействия вращения и колебания (т. е. жесткого волчка) описываются уравнением

$$F(J, \tau) = \frac{1}{2}(A + C) J(J+1) + \frac{1}{2}(A - C) E_{J, \tau}(k), \quad (I.61)$$

<sup>1</sup> Выражения для энергии вращательных уровней линейных молекул и молекул типа сферического волчка имеют одинаковый вид, однако статистические веса вращательных состояний различны (см. ниже, стр. 65).

<sup>2</sup> Иногда молекулы, не имеющие осей симметрии третьего или более высокого порядка, могут иметь два и даже три одинаковых главных момента инерции, т. е. оказываются «случайными» симметричными или сферическими волчками.

где  $A, B, C$  — вращательные постоянные<sup>1</sup>,  $A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}$ ,  $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$ ,  $C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}$ ,  $A \geq B \geq C$ ,  $J$  — квантовое число момента количества движения,  $\tau$  — индекс, которым нумеруются  $2J + 1$  уровней вращательной энергии, имеющих одинаковое значение квантового числа  $J$ ,  $E_{J\tau}(k)$  — сложная функция  $J\tau$  и параметра асимметрии  $k = \frac{2B - A - C}{A - C}$ . Значения функции  $E_{J\tau}(k)$  определяются решением алгебраических уравнений, степень которых тем выше, чем больше  $J$ . Соответствующие уравнения приведены, в частности, в монографии Герцберга [152]. Значения функции  $E_{J\tau}(k)$ , полученные в результате численного решения таких уравнений, табулированы рядом авторов для значений  $J$  от  $J = 0$  до  $J = 40$ . В монографии Таунса и Шавлова [416] приводится восьмизначная таблица функций  $E_{J\tau}(k)$  для  $J = 0 - 12$  и  $k = 0,00 (0,01) 1,00$ .

Квантово-механическая теория нежестких асимметричных волчков была развита в работе Познера и Страндберга [3311]. Результаты этой работы могут быть использованы для вычисления поправок на центробежное растяжение в значениях  $F(J)$  для уровней вращательной энергии асимметричных волчков, если на основании анализа вращательной структуры полос найдены значения соответствующих постоянных. Наиболее значительно влияние центробежного растяжения на уровни вращательной энергии молекул гидридов. Для таких молекул поправки, вычисленные теоретически, оказываются в удовлетворительном согласии с результатами экспериментальных измерений лишь для уровней с малыми значениями  $J$ . В работе Хачкурузова [444a] был предложен графический метод определения поправок на центробежное растяжение для высших уровней вращательной энергии молекул типа асимметричного волчка, трудно доступных для экспериментального изучения.

Вращательные постоянные молекул типа асимметричного волчка различны в разных колебательных состояниях. Зависимость этих постоянных от колебательных квантовых чисел имеет тот же характер, как у молекул других типов, и может быть представлена соотношениями

$$A_{[v]} = A_e - \sum_n \alpha_n^A \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right), \quad (I.62)$$

$$B_{[v]} = B_e - \sum_n \alpha_n^B \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right), \quad (I.63)$$

$$C_{[v]} = C_e - \sum_n \alpha_n^C \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right), \quad (I.64)$$

где  $A_{[v]}, B_{[v]}, C_{[v]}$  — эффективные значения соответствующих постоянных в колебательном состоянии  $v_1, v_2, v_3, \dots$ ,  $A_e, B_e, C_e$  — значения этих постоянных, соответствующих равновесной конфигурации молекулы,  $\alpha_n^A, \alpha_n^B, \alpha_n^C$  — постоянные взаимодействия, которые много меньше величины соответствующих вращательных постоянных.

**Статистические веса вращательных состояний.** Статистические веса вращательных состояний многоатомных молекул, так же как ряд других их свойств, существенно зависят от симметрии молекулы. Определение статистических весов молекул, обладающих элементами симметрии, требует привлечения теории групп. Однако для наших целей можно ограничиться рассмотрением статистических весов вращательных состояний молекул, предполагая, что последние не обладают элементами симметрии, так как влияние симметрии на статистические веса вращательных состояний при расчете термодинамических функций газов можно учесть при помощи *чисел симметрии*  $\sigma$  (см. табл. 12). Число симметрии молекулы равно числу ее неразличимых положений при повороте молекулы как твердого тела.

<sup>1</sup> Если молекула типа асимметричного волчка имеет элементы симметрии (ось симметрии второго порядка или плоскости симметрии), то оси главных моментов инерции совпадают с осями симметрии и лежат в плоскостях симметрии или перпендикулярны к ним. Это существенно облегчает вычисление главных моментов инерции молекул этого типа. Если асимметричный волчок не имеет указанных элементов симметрии, направление осей главных моментов инерции молекулы может быть найдено только как направление осей эллипсоида инерции.

Без учета спинов ядер атомов, образующих молекулу, статистический вес вращательных состояний несимметричных линейных молекул, так же как двухатомных молекул, равен  $2J + 1$ . У молекулы типа асимметричного волчка, не имеющих осей симметрии, статистический вес уровня  $J_\tau$  также равен  $2J + 1$ . Поскольку для данного  $J$  индекс  $\tau$  принимает  $2J + 1$  значение, статистический вес всех состояний с данным значением квантового числа  $J$  равен  $(2J + 1)^2$ . Если молекула является случайным «симметричным» волчком, т. е. имеет два равных главных момента инерции, но не имеет осей симметрии, статистический вес вращательных состояний равен  $2J + 1$  при  $K = 0$  и  $2(2J + 1)$  при  $K > 0$ . У «случайных» сферических волчков (три главных момента инерции равны, отсутствуют оси симметрии) статистический вес вращательных состояний равен  $(2J + 1)^2$ . Из изложенного видно, что статистические веса многоатомных молекул различны и зависят от того, к какому типу волчков принадлежит молекула.

В рассмотренных случаях в статистических весах вращательных состояний не учтены спины ядер атомов. Учет спинов ядер атомов многоатомных молекул, не обладающих осями симметрии, требует увеличения приведенных статистических весов в  $\prod_{i=1}^{i=N} (2I_i + 1)$  раз. Здесь  $N$  — число атомов в молекуле,  $I_i$  — спин ядра  $i$ -го атома.

Если молекула обладает осями симметрии второго или более высокого порядка, то влияние симметрии на статистические веса вращательных состояний учитывается при помощи чисел симметрии; спины ядер атомов увеличивают статистические веса в  $\prod_{i=1}^{i=N} (2I_i + 1)$  раз, так же как у несимметричных молекул.

**Выбор и оценка постоянных многоатомных молекул.** Сведения об энергетических состояниях многоатомных молекул, их структуре и постоянных могут быть получены на основании изучения спектров соответствующих молекул. Однако сложность спектров многоатомных молекул и несовершенство современной спектральной аппаратуры существенно ограничивают возможности определения постоянных в уравнениях (I.45)—(I.64). Особенно плохо изучены электронные спектры многоатомных молекул, в связи с чем сведения о возбужденных электронных состояниях большей части молекул отсутствуют, а для остальных молекул носят отрывочный характер.

Благодаря сложности электронно-колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул определение их колебательных и вращательных постоянных из анализа электронных спектров, как правило, оказывается невозможным. Такой анализ был выполнен только для нескольких наиболее простых молекул типа HCO и SiO<sub>2</sub>. Поэтому постоянные в уравнениях (I.45)—(I.64) определяются в результате анализа инфракрасных колебательно-вращательных спектров и спектров комбинационного рассеяния, а также микроволновых вращательных спектров молекул. Определение частот нормальных колебаний  $\omega_n$  и постоянных ангармоничности  $x_{nk}$  многоатомных молекул возможно только при условии, что в спектре наблюдаются все основные частоты  $\nu_n$ , а также обертоны и составные частоты, связанные с каждой из этих постоянных. В связи с тем, что инфракрасные спектры многоатомных молекул обычно исследуются в поглощении, в них наблюдаются только основные частоты и, в лучшем случае, несколько наиболее интенсивных обертонов или составных частот. Поэтому для большей части многоатомных молекул в результате исследования спектров удается определить не частоты нормальных колебаний  $\omega_n$ , а основные частоты  $\nu_n$ . В частности, из 170 многоатомных молекул, рассматриваемых в Справочнике, частоты нормальных колебаний и постоянные ангармоничности известны только для 15 молекул. Результаты исследований инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния простых многоатомных молекул, выполненных по 1944 г., собраны в монографии Герцберга [152]. Однако результаты многочисленных исследований, выполненных после 1944 г., могут быть найдены только в периодической литературе. Обзоры исследований спектров многоатомных молекул, рассматриваемых в настоящем Справочнике, и обоснование выбора их колебательных постоянных даны в соответствующих разделах глав 2-й части этого тома.

Определение вращательных постоянных и постоянных взаимодействия вращения и колебаний многоатомных молекул на основании исследования их инфракрасных спектров

и спектров комбинационного рассеяния встречает еще большие трудности, чем определение постоянных ангармоничности и частот колебаний. Это связано с тем, что интервалы вращательной структуры полос тем меньше, чем больше момент инерции молекулы, а разрешающая сила современных спектральных приборов достаточна только для разрешения структуры небольшого числа наиболее легких молекул, главным образом 3- и 4-атомных соединений, содержащих водород.

За последние годы значительные успехи в определении вращательных постоянных многоатомных молекул в основном колебательном состоянии были достигнуты благодаря созданию радиоспектроскопических методов изучения вращательных спектров поглощения молекул в микроволновой области. Применение этих методов позволило определить вращательные постоянные ряда многоатомных молекул; результаты исследований этих спектров и найденные значения постоянных собраны в монографиях Горди, Смита и Трамбаруло [164] и Таунса и Шавлова [416]. Следует, однако, отметить, что линейные симметричные молекулы, а также молекулы типа сферического волчка не имеют вращательных спектров. Вращательная постоянная  $A$  симметричных волчков, связанная с моментом инерции относительно главной оси симметрии молекулы  $I_A$ , также не может быть найдена из анализа вращательных спектров (см., например, [152], стр. 43). Эти обстоятельства существенно ограничивают возможности определения вращательных постоянных многоатомных молекул из их микроволновых спектров.

Однако, поскольку вращательные постоянные молекул связаны простыми соотношениями с их главными моментами инерции, значения этих постоянных могут быть вычислены, если известны структурные параметры соответствующих молекул. Сведения о структурных параметрах многих десятков многоатомных молекул были получены методом дифракции электронов и собраны в таблицах, составленных Алленом и Саттоном [517, 3916]. Следует, правда, отметить, что точность значений главных моментов инерции и вращательных постоянных, вычисленных на основании структурных параметров, найденных методом дифракции электронов, обычно невысока из-за неточности метода дифракции электронов.

В Приложении 3 приводятся соотношения, связывающие главные моменты инерции молекул различных типов со значениями их структурных параметров.

В тех случаях, когда сведения о колебательных и вращательных постоянных или структурных параметрах отсутствуют, соответствующие величины могут быть оценены на основании приближенных закономерностей. Структура молекулы обычно может быть оценена на основании общих представлений о направленных валентностях<sup>1</sup>. Значения межатомных расстояний и углов между связями могут быть оценены на основании величины этих параметров в других молекулах. При этом существенное увеличение точности оценок достигается при учете классификации типов связей, предложенной Татевским (см., например, [409]). Можно указать, что оценки строения и структурных параметров ряда молекул ( $MgF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $C_2F_2$  и некоторых других), выполненных для первого издания настоящего Справочника, хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, выполненных за последние годы.

При отсутствии экспериментальных данных о частотах колебаний или основных частотах приближенные значения этих постоянных могут быть вычислены, если оценить значения силовых постоянных соответствующих молекул. Соотношения, связывающие частоты колебаний молекул различных типов со значениями силовых постоянных связей, углов между связями и постоянными для различных моделей поля валентных сил, приведены в Приложении 4 этого тома Справочника. Оценки значений силовых постоянных связей и углов между связями могут быть выполнены так же, как оценки структурных параметров, на основании величин этих постоянных в других молекулах<sup>2</sup>.

Оценка силовых постоянных и структурных параметров одних молекул на основании их значений в других молекулах является достаточно произвольной, так как величины этих

---

<sup>1</sup> Для предсказания структуры простых молекул могут быть использованы, в частности, простые закономерности между числом валентных электронов и строением молекулы, найденные Уолшем (см. [4139]) на основании метода молекулярных орбит.

<sup>2</sup> При проведении таких оценок модель поля внутримолекулярных сил молекулы, для которой известны частоты колебаний, и той молекулы, для которой проводится оценка, должна быть одинакова.

постоянных могут существенно изменяться от одного химического соединения к другому, даже при строгой классификации типов связи. В особенности это касается тех случаев, когда оцениваются постоянные молекул, имеющих свободные валентные электроны (радикалов), на основании постоянных соединений с насыщенными связями. Тем не менее и в этих случаях соответствующие оценки позволяют определить приближенные значения постоянных, необходимых для расчетов термодинамических функций газов. В разделах по молекулярным постоянным глав 2-й части настоящего тома дано подробное изложение оценок постоянных многоатомных молекул, выполненных авторами Справочника.

У изотопных модификаций многоатомных молекул равновесная геометрическая конфигурация и внутримолекулярное силовое поле с высокой степенью точности являются идентичными. Различие в значениях молекулярных постоянных (в том числе моментов инерции и частот колебаний) у разных изотопных модификаций обусловлено в основном различием в распределении масс. Поэтому молекулярные постоянные многоатомных изотопных молекул, так же как и постоянные двухатомных изотопных молекул, могут быть связаны определенными соотношениями, позволяющими вычислить значения этих величин по экспериментальным значениям, известным лишь для одной изотопной модификации. Помимо точных соотношений, связывающих основные частоты колебаний и моменты инерции молекул (правило произведений Теллера — Редлиха, правило сумм для квадратов частот колебаний [362а, 362б], соотношения для частот колебаний симметричных нелинейных молекул  $XU_2$  [439] и др.), в настоящее время предложены также различные приближенные соотношения, которые позволяют вычислить молекулярные постоянные изотопных модификаций с точностью, достаточной для последующего расчета термодинамических функций [973а, 2193а, 2485а].

Так, например, для вычисления постоянных ангармоничности колебаний трехатомных нелинейных изотопных молекул можно использовать соотношение <sup>1</sup>

$$\alpha'_{ij} = \frac{\omega'_i \omega'_j}{\omega''_i \omega''_j} \alpha''_{ij}, \quad (I.65)$$

где  $\omega'_i, \omega'_j, \alpha'_{ij}, \omega''_i, \omega''_j, \alpha''_{ij}$  — частоты колебаний и постоянные ангармоничности двух изотопных разновидностей, а постоянные колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha_i$  нелинейных симметричных изотопных молекул могут быть вычислены по уравнению

$$\alpha'_i = \left( \frac{\omega'_i}{\omega''_i} \right)^3 \alpha''_i, \quad (I.66)$$

предложенному Хачкурузовым [417].

<sup>1</sup> Хачкурузовым [440] было показано, что соотношение (I.65) справедливо лишь для изотопных молекул одинаковой симметрии.

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

---

### § 5. ВВЕДЕНИЕ

В § 1 отмечалось, что термодинамические функции любого газа могут быть вычислены через статистическую сумму системы частиц газа (атомов или молекул) и ее производные по температуре. В настоящей главе мы не будем рассматривать теоретические основы статистических методов расчета термодинамических функций газов и вывод соотношений (7)—(10), связывающих значения термодинамических функций со статистической суммой и ее производными. Эти вопросы достаточно полно изложены в книгах по статистической механике<sup>1</sup> и частично в монографии Годнева [157], посвященной общим вопросам вычисления термодинамических функций газов статистическими методами. Здесь мы ограничимся лишь рассмотрением различных методов вычисления термодинамических функций, обратив особое внимание на вопросы, связанные с основным содержанием Справочника. В связи с этим, в частности, не будут рассмотрены некоторые особенности расчетов термодинамических функций газов при низких температурах, а методы расчета функций газов, молекулы которых обладают внутренним вращением, будут изложены в общих чертах.

Следует отметить, что до настоящего времени в литературе по существу отсутствуют обзоры и монографии, в которых были бы обобщены и сопоставлены различные методы расчета термодинамических функций газов, если не считать серии статей по методам расчета функций двухатомных газов, опубликованной группой авторов Справочника [105, 106, 107]. В известном обзоре Касселя [2333] и упоминавшейся монографии Годнева [157] приводятся основные методы, известные в литературе. Однако анализ точности методов, их относительных преимуществ и условий, в которых целесообразно применение каждого из них, в этих работах отсутствует. Кроме того, в обзоре Касселя и в книге Годнева по существу не рассматриваются особенности расчетов термодинамических функций газов при высоких температурах, которые приобрели особую важность и были существенно усовершенствованы за последние 10—15 лет.

В настоящем Справочнике описаны почти все известные в литературе основные методы расчета термодинамических функций идеальных газов при умеренных и высоких температурах, в том числе методы, разработанные за последние годы авторами настоящего Справочника.

При рассмотрении методов вычисления термодинамических функций нецелесообразно рассматривать соотношения для расчета всех функций. В настоящей главе, как правило, приводятся соотношения для расчета статистической суммы  $Q$ , приведенного термодинамического потенциала  $\Phi_T^*$  и энтропии  $S_T^0$ . Аналогичные соотношения для расчета других функций могут быть получены из уравнений (8)—(13).

Рассматриваемый материал излагается в следующей последовательности. Вначале рассмотрено разделение статистической суммы на составляющие и приведены общие соотношения для расчета поступательных и внутримолекулярных составляющих в значениях термодинамических функций. Затем в трех отдельных разделах изложены различные методы расчета внутримолекулярных составляющих термодинамических функций одноатомных, двухатомных и многоатомных газов. Все соотношения, приводимые в этих разделах, получены

---

<sup>1</sup> См., например, монографии Майера и Гепперт-Майер [285], Ландау и Лифшица [272], Фаулера и Гуггенгейма [423] и Зоммерфельда [197].

для индивидуальных газов, состоящих из тождественных частиц, не отличающихся изотопным составом. В заключительном разделе главы рассмотрено влияние изотопного состава газов на их термодинамические функции.

Отдельно изложена методика таблиц термодинамических функций газов в настоящем Справочнике и приведены соотношения, позволяющие оценивать точность этих расчетов, а также методы аппроксимации табулированных значений термодинамических свойств полиномами.

**Разделение статистической суммы. Формула для расчета поступательных составляющих термодинамических функций газов.** Энергия любой частицы газа (атома или молекулы) может быть представлена как сумма двух независимых частей, одна из которых связана с поступательными движениями частицы, а другая — с ее внутренними (внутримолекулярными) движениями.

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,\text{пост}} + \varepsilon_{i,\text{вн}}$$

Поэтому, согласно уравнению (6), сумма по состояниям атома (молекулы) может быть записана как произведение суммы по состояниям поступательного движения и суммы по внутренним состояниям

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вн}}$$

В соответствии с уравнениями (7) — (10) термодинамические функции газа могут быть представлены как сумма двух составляющих, в частности

$$\Phi_T^* = \Phi_{\text{пост}}^* + \Phi_{\text{вн}}^*, \quad (\text{II.1})$$

$$S_T^\circ = S_{\text{пост}}^\circ + S_{\text{вн}}, \quad (\text{II.2})$$

где

$$\Phi_{\text{пост}}^* = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N}, \quad (\text{II.3})$$

$$S_{\text{пост}}^\circ = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} + RT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{II.4})$$

$$\Phi_{\text{вн}}^* = R \ln Q_{\text{вн}}, \quad (\text{II.5})$$

$$S_{\text{вн}} = R \ln Q_{\text{вн}} + RT \frac{\partial \ln Q_{\text{вн}}}{\partial T}. \quad (\text{II.6})$$

Вычисление суммы по состояниям поступательного движения  $Q_{\text{пост}}$  не встречает затруднений; вывод соответствующего уравнения

$$Q_{\text{пост}} = \left( \frac{2 \pi M k T}{N h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p}, \quad (\text{II.7})$$

где  $M$  — молекулярный вес газа,  $p$  — давление, приводится в любом курсе по статистической механике (см., например, [285], стр. 127, а также [157], стр. 53).

На основании численных значений физических постоянных, принятых в настоящем Справочнике (см. Приложение 2, табл. 302), получаются следующие формулы для расчета поступательных составляющих  $\Phi_{\text{пост}}^*$  и  $S_{\text{пост}}^\circ$  (в кал/моль·град) для идеального газа при давлении 1 атм:

$$\Phi_{\text{пост}}^* = 11,43960 \lg T + A_\Phi, \quad (\text{II.8})$$

$$S_{\text{пост}}^\circ = 11,43960 \lg T + A_S, \quad (\text{II.9})$$

где

$$A_\Phi = 6,86376 \lg M - 7,28355, \quad (\text{II.10})$$

$$A_S = 6,86376 \lg M - 2,31535. \quad (\text{II.11})$$

**Статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям. Практические и полные значения термодинамических функций.** Основные трудности в расчетах термодинамических функций газов связаны с вычислениями статистической суммы по внутримолекулярным состояниям и соответствующих составляющих в значениях функций. Статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям в общем случае является суммой по электронным, колебательным и вращательным состояниям, а также состояниям, связанным с ориентацией спинов ядер атомов, образующих молекулы газа.

Состояния атомов и молекул, отличающиеся различными ориентациями спинов ядер, обладают практически одинаковыми энергиями, а сами спины ядер остаются неизменными для каждого изотопа элемента во всех случаях, когда отсутствуют ядерные реакции. Поэтому составляющая в статистической сумме, обусловленная спинами ядер, не зависит от температуры и является дополнительным статистическим весом для состояний, связанных с другими внутримолекулярными движениями.

В главе I было показано, что в статистические веса энергетических состояний атомов и молекул входят коэффициенты, зависящие от величины спинов их ядер (см. стр. 33, 51 и 66). Для всех состояний данного атома или несимметричной молекулы этот коэффициент одинаков и равен

$$(2I_1 + 1)(2I_2 + 1) \dots (2I_n + 1),$$

где  $n$  — число атомов в молекуле. Это позволяет вынести составляющую спинов ядер  $Q_{\text{я.с.}}$  из статистической суммы по внутримолекулярным состояниям атомов и несимметричных молекул:

$$Q_{\text{я.с.}} = \prod_{k=1}^{k=n} (2I_k + 1). \quad (\text{II.12})$$

Однако у симметричных молекул, т. е. молекул, обладающих плоскостями симметрии или осями симметрии второго или более высокого порядка, статистические веса вращательных состояний зависят от спинов ядер атомов, образующих молекулу. В частности, когда спины равны нулю, часть вращательных состояний не осуществляется вообще (см. выше, стр. 52, а также [151], стр. 10 и [157], стр. 212). Если разность энергии соседних вращательных уровней симметричной молекулы велика по сравнению с  $kT$ , то это оказывает весьма сложное влияние на величину статистической суммы по вращательным состояниям, и выделение множителя  $\prod_k (2I_k + 1)$  невозможно. Однако при обычных температурах для всех молекул, кроме молекулы водорода и ее изотопных модификаций, разность между энергиями соседних вращательных состояний существенно меньше величины  $kT$ . Даже для  $\text{H}_2$  ошибки из-за пренебрежения различием в статистических весах состояний с четными и нечетными значениями квантового числа  $J$  пренебрежимо малы (см. стр. 79) при всех температурах выше  $293,15^\circ \text{K}$ . Поэтому для всех рассматриваемых в Справочнике условий и для всех газов статистическая сумма может быть записана в виде произведения трех независимых сомножителей<sup>1</sup>:

$$Q_{\text{я.с.}} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вн}} \cdot Q_{\text{я.с.}}^{\text{I}}. \quad (\text{II.13})$$

В дальнейшем под статистической суммой по внутренним состояниям атомов и молекул будет подразумеваться  $Q_{\text{вн}}$ , т. е. статистическая сумма по их электронным, колебательным и вращательным состояниям. Соответственно этому под внутримолекулярными составляющими термодинамических функций будут пониматься составляющие, в которых не учитываются ядерные спины атомов. Следует отметить, что, поскольку спины ядер атомов не изменяются в процессе химических превращений, а составляющие ядерных спинов отличны от нуля только в значениях термодинамического потенциала и энтропии<sup>2</sup>, в современной

<sup>1</sup> Отсутствие части вращательных уровней и различие в статистических весах вращательных уровней симметричных молекул учитывается введением в статистическую сумму по вращательным состояниям постоянного множителя, так называемого числа симметрии  $\sigma$ .

<sup>2</sup> Поскольку  $\prod (2I_k + 1) = \text{const}$ , составляющая спинов ядер в производных  $\ln Q$ , а следовательно в  $H_T^\circ - H_0^\circ$ ,  $C_p^\circ$  и т. д., равна нулю.

литературе (см. [157], стр. 341) при расчетах термодинамических функций газов соответствующие составляющие обычно не включаются в значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . Термодинамические функции, вычисленные без составляющих ядерных спинов, иногда называют *виртуальными* или *практическими функциями* в отличие от полной энтропии или термодинамического потенциала газа, в которые должны включаться составляющие ядерных спинов и некоторые другие эффекты (см. ниже § 15).

В дальнейшем в настоящем Справочнике везде, где это специально не оговорено, под приведенным термодинамическим потенциалом  $\Phi_T^*$  и энтропией газа  $S_T^*$  подразумеваются их практические значения, равные сумме поступательных и внутримолекулярных составляющих (уравнения (II.3) и (II.4)).

Прежде чем переходить к рассмотрению методов расчета статистических сумм по внутримолекулярным состояниям, напомним (см. главу I), что энергия электронных, колебательных и вращательных уровней атомов и молекул, а также постоянные в уравнениях для энергии молекул определяются в волновых числах (в  $см^{-1}$ ). Поэтому соответствующие величины при подстановке в статистические суммы должны быть умножены на  $hc$ , где  $h$  — постоянная Планка и  $c$  — скорость света. В этом случае статистическая сумма  $Q_{вн}$

$$Q_{вн} = \sum_i p_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right) = \sum_i p_i \exp\left[-\frac{hc}{kT}(\nu_i - \nu_0)\right], \quad (II.14)$$

где  $\nu_i$  и  $\nu_0$  — энергии  $i$ -го и основного состояния атома или молекулы в обратных сантиметрах.

## Раздел 1. ОДНОАТОМНЫЕ ГАЗЫ

### § 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ

В случае одноатомных газов статистическая сумма по внутренним состояниям является суммой по электронным состояниям атомов (или одноатомных ионов) газа. Если через  $\nu_i$  обозначить энергии возбуждения электронных состояний атомов (в  $см^{-1}$ ), а их статистические веса, равные  $(2L + 1)(2S + 1)$ , через  $p_i$ , сумма по внутренним состояниям атома может быть записана в виде

$$Q_{вн} = Q_{эл} = \sum_{i=0}^{\infty} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right). \quad (II.15)$$

Суммирование в (II.15) должно проводиться по всем электронным состояниям, которыми обладают атомы данного газа, по мере увеличения их энергий возбуждения<sup>1</sup>, причем, если энергии возбуждения отдельных компонент мультиплетных состояний существенно отличаются друг от друга, каждая компонента может рассматриваться как отдельное состояние. Энергии возбуждения  $\nu_i$  и статистические веса  $p_i$  электронных состояний атомов могут быть определены в результате исследования их спектров или приближенных оценок (см. стр. 38). Единственным принципиальным вопросом, возникающим при расчетах статистической суммы по электронным состояниям атома и ее производных, является определение числа состояний, которые должны учитываться в расчете.

Энергии возбуждения электронных состояний атомов, особенно атомов легких элементов, относительно велики и при невысоких температурах (которые интересовали исследователей до последнего времени) вклад каждого отдельного состояния  $\left(p_i \exp\left[-\frac{hc}{kT} \nu_i\right]\right)$  в сумму (II.15) мал по величине. Поэтому в большинстве опубликованных расчетов (см.

<sup>1</sup> Суммирование может также проводиться по значениям главных квантовых чисел электронов атомов; в этом случае каждый член статистической суммы в свою очередь является суммой по состояниям с данным значением квантового числа  $n$ .

[285], стр. 140; [157], стр. 78), возбужденные электронные состояния атомов не принимались во внимание, что равносильно предположению

$$Q_{эл} = \sum_{i=0} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right) \cong p_0, \quad (II.16)$$

где  $p_0$  — статистический вес основного состояния атома.

В некоторых работах в сумме (II.15) учитывалось несколько нижних электронных состояний атома, вклад которых сравним с величиной  $p_0$  в данном интервале температур. В этом случае число членов в сумме (II.15) должно быстро возрастать по мере расширения температурного интервала на область более высоких температур. В работе Вейц, Гурвича и Ртищевой [126] было отмечено, что в расчетах должны учитываться все состояния, для которых  $\nu_i \leq 10 \cdot T$ . Кольский, Джильмер и Джиллес [2462] включили в сумму (II.15) все состояния, наблюдавшиеся в спектрах рассматриваемых атомов (несмотря на то, что одновременно не были учтены состояния с более низкими энергиями возбуждения, не наблюдавшиеся экспериментально).

Очевидно, что пренебрежение в сумме (II.15) состояниями, вклад которых в отдельности достаточно мал по сравнению с величиной  $p_0$ , оправдано только при условии, что общее число членов в сумме конечно. Согласно теории Бора, в каждой группе термов число дискретных электронных состояний при  $n \rightarrow \infty$  бесконечно велико. Однако если бы это было так, статистические суммы и термодинамические функции одноатомных газов были бы бесконечно велики при любой температуре. Поэтому при расчетах для высоких температур, когда вклад состояний с высокими энергиями возбуждения становится существенным, необходимо располагать методом, позволяющим определять число состояний в сумме (II.15) или ее верхний предел.

Еще в двадцатых годах рядом авторов (см. [97]) были предприняты попытки ограничить число возможных состояний атомов газов в сумме (II.15) на основании предположения, что каждый атом может занимать в пространстве только ограниченный объем. Поскольку в первом приближении объем атома пропорционален шестой степени главного квантового числа  $n$  (см. уравнение (II.19)), это предположение позволяет представить число состояний как функцию давления и температуры газа. В частности, Ферми [1554], выполнив последовательный учет собственных объемов атомов газа, получил для статистической суммы выражение

$$Q_{вн} = \sum_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i - \frac{hc}{V} \sum_j N_j U_{ij}\right), \quad (II.17)$$

где  $V$  — объем моля газа,  $N_j$  — число атомов в  $j$ -м состоянии,  $U_{ij}$  — энергия взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ .

В выражении (II.17) дополнительный множитель приводит к автоматическому исключению состояний с большими значениями  $n$ . В табл. 6 приведены значения главного квантового числа  $n$ , на котором практически происходит обрыв статистической суммы, вычисляемой по методу Ферми, при  $p = 1$  атм.

Таблица 6

Значения  $n_{\max}$  при  $p = 1$  атм, вычисленные разными методами

| $T, ^\circ\text{K}$           | 298,15 | 1000 | 10 000 | 15 000 | 20 000 |
|-------------------------------|--------|------|--------|--------|--------|
| Метод Ферми . . . . .         | 7      | 8    | 9      | 9      | 10     |
| Соотношение (II.18) . . . . . | 6      | 8    | 11     | 12     | 13     |

Принципиально новый подход к этой задаче был предложен Бауманном [687] на основании использования соотношения неопределенности Гейзенберга  $\Delta t \cdot \Delta E \leq \hbar$  и учета малого времени жизни атомов в возбужденных состояниях. Поскольку время жизни атомов в

возбужденных состояниях  $\tau$  мало, разница между энергиями возбуждения соседних дискретных уровней не может быть меньше величины  $\Delta E = \frac{h}{\tau}$  и, следовательно, число дискретных состояний должно быть конечно даже у изолированного атома <sup>1</sup>.

Приняв для изолированного атома время жизни в возбужденных состояниях  $\sim 10^{-8}$  сек (величина, найденная экспериментально для разрешенных оптических переходов из состояний с низкими значениями  $n$ ) и введя поправки на сокращение продолжительности существования атома в состояниях с большими значениями  $n$  из-за столкновений внешнего электрона с окружающими атомами газа, Бауманн нашел, что у изолированного атома водорода при  $T = 10\,000^\circ \text{K}$  и одноатомного газообразного водорода при давлении 1 атм и  $T = 10\,000^\circ \text{K}$  в статистической сумме (II.15) максимальные значения  $n$  имеют величину порядка  $8 \cdot 10^3$  и  $2,5 \cdot 10^2$  соответственно <sup>2</sup>.

Следует отметить, что методика, предложенная Бауманном, а также методики, предложенные ранее Ферми, Фаулером, Юри и другими (см. [97]), строго говоря, не применимы при высоких температурах, когда наступает значительная ионизация атомов газа. В условиях, когда концентрации заряженных частиц велики, вокруг атомов и ионов возникают экранирующие поля, существенно ограничивающие возможность существования атомов и ионов в электронных состояниях с высокими энергиями возбуждения. Очевидно, что в этих условиях, осуществляющихся в плазме, газы не могут рассматриваться как состоящие из индивидуальных компонентов. В то же время учет влияния кулоновского взаимодействия на энергию системы и величину  $n_{\max}$  при вычислении термодинамических функций индивидуальных веществ невозможен. Поскольку при температурах, когда степень ионизации газа мала, вопрос определения верхнего предела в сумме (II.15) не играет роли, а при высоких температурах (когда степень ионизации газа значительна) точный расчет термодинамических функций индивидуальных газов не может быть выполнен, для оценки верхнего предела этой суммы могут быть использованы приближенные соотношения.

Если предположить, что атомы газов являются жесткими сферами и объем любого атома при любой температуре не может превышать величину  $V/N$ , где  $V$  — объем моля газа при  $T^\circ \text{K}$ , а  $N$  — число атомов в одном моле, можно получить простую формулу для определения  $n_{\max}$  как функции температуры газа и давления, при котором он находится:

$$n_{\max} = \frac{\left[ \left( \frac{3}{4\pi} \frac{kT}{\rho} \right)^{1/3} 2Rhc \right]^{1/2}}{e} = 2,461 \left[ \frac{T (^\circ \text{K})}{\rho (\text{атм})} \right]^{1/6}, \quad (\text{II.18})$$

где  $R$  — постоянная Ридберга,  $h$ ,  $c$ ,  $e$  — постоянная Планка, скорость света и заряд электрона. Эта формула была получена Гурвичем и Квливидзе [171] <sup>3</sup> в предположении, что радиус атома может быть вычислен по уравнению

$$r_n = \frac{e^2}{2Rhc} n^2, \quad (\text{II.19})$$

которое, строго говоря, справедливо только для атома водорода и водородоподобных атомов. Однако поправки, учитывающие взаимодействие электронов в атомах с несколькими электронами в незаполненных оболочках, существенны только для состояний, соответствующих

<sup>1</sup> Согласно теории Бора, при  $n \rightarrow \infty$  разность в энергиях возбуждения дискретных состояний с главным квантовым числом  $n$  и  $n + 1$  может быть сколь угодно мала.

<sup>2</sup> В работе Гурвича и Квливидзе [171] отмечено, что явно завышенные значения величины  $n_{\max}$  были получены Бауманном благодаря предположению, что непрерывный спектр электронных состояний начинается с состояния, энергия которого отличается от энергии ионизации на величину порядка  $h/\tau$ . Если принять, что последняя величина является нижним пределом для разности энергий двух соседних дискретных состояний, то вместо значений, найденных Бауманном, получаем 400 и 40 соответственно. Еще более низкие значения  $n_{\max}$  получаются, если учесть, что данному значению  $n$  соответствует не одно, а много состояний. Отсутствие данных об энергиях возбуждения большинства высоких состояний и времени жизни в этих состояниях делает эту методику непригодной для конкретных расчетов.

<sup>3</sup> По-видимому, аналогичный метод определения величины  $n_{\max}$  был предложен в 1942 г. Бете, но не был опубликован в литературе (см. [687]).

низким значениям квантового числа орбитального момента электрона<sup>1</sup>  $l$ . Для состояний, соответствующих значениям  $l$ , отличным от нуля (т. е. тем, которые имеют большие статистические веса и дают основной вклад в сумму (II.15) от всех состояний с данным значением квантового числа  $n$ ), соответствующие поправки быстро уменьшаются. Даже у тяжелых атомов, для которых поправки на взаимодействие электронов имеют максимальные значения, учет взаимодействия электронов изменяет величину  $n_{\max}$  при  $l = 0$  на 1—2 единицы и оставляет ее практически без изменений при  $l > 2$ . В табл. 6 приведены значения  $n_{\max}$ , вычисленные по уравнению (II.18). Из этой таблицы видно, что при  $T \leq 10\,000^\circ \text{K}$  значения  $n_{\max}$ , вычисленные по уравнению (II.18) и при использовании метода Ферми, удовлетворительно согласуются между собой. При более высоких температурах расхождения между ними увеличиваются. Однако значения, вычисленные по уравнению (II.18), лучше согласуются с рассчитанными для водородной плазмы в работах Бауманна [687] и Эккера и Вейцеля [1448] (см. также [171]).

В настоящем Справочнике значения  $n_{\max}$  вычислялись по формуле (II.18). Принимая для статистической суммы по электронным состояниям атома выражение (II.15), для соответствующих составляющих в значениях термодинамических функций получаем соотношения<sup>1</sup>:

$$\Phi_{\text{вн}}^* = \Phi_{\text{эл}}^* = R \ln \sum_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right), \quad (\text{II.20})$$

$$S_{\text{вн}} = S_{\text{эл}} = R \ln \sum_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right) + R \frac{\sum_i \frac{hc}{kT} \nu_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right)}{\sum_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right)}. \quad (\text{II.21})$$

Из уравнений (II.8) — (II.9) и (II.20) — (II.21) имеем

$$\Phi_{\text{T}}^* = \Phi_{\text{вн}}^* + \Phi_{\text{пост}}^* = \Phi_{\text{эл}}^* + 11,43960 \lg T + A_{\Phi}, \quad (\text{II.22})$$

$$S_{\text{T}}^{\circ} = S_{\text{вн}} + S_{\text{пост}}^{\circ} = S_{\text{эл}} + 11,43960 \lg T + A_S, \quad (\text{II.23})$$

где  $A_{\Phi}$  и  $A_S$  вычисляются по уравнениям (II.10) и (II.11). Число членов при суммировании по  $i$  зависит от температуры, для которой ведется расчет, и давления газа.

Выше уже отмечалось, что при низких температурах вклад всех уровней с высокими энергиями возбуждения настолько мал, что суммы по  $i$  могут быть оборваны при значениях  $n$ , существенно меньших значения  $n_{\max}$ . Большая часть состояний, соответствующих высоким значениям  $n$ , имеет энергии возбуждения, близкие к энергии ионизационного предела данной группы термов. Поэтому температура, выше которой в статистической сумме должны учитываться все состояния с  $n \leq n_{\max}$ , различна для разных газов и зависит от энергии ионизации атомов данного газа. Численные расчеты показывают, что если значения  $\Phi_{\text{T}}^*$  и  $S_{\text{T}}^{\circ}$  вычисляются с точностью порядка  $2 \cdot 10^{-3}$  кал/г-атом·град<sup>2</sup>, температура газа выражена в  $^{\circ}\text{K}$ , а энергия ионизации  $I$  и энергии возбуждения электронных состояний  $\nu_i$  атомов газа — в см<sup>-1</sup>, то для  $T < \frac{I}{15}$  в  $Q_{\text{эл}}$  можно ограничиться учетом состояний, для которых  $\nu_i \leq 10 \cdot T$ , а при  $T \geq \frac{I}{15}$  должны учитываться все состояния с  $n \leq n_{\max}$ .

Следует отметить, что при вычислении значений  $n_{\max}$  по уравнению (II.18) величина  $n_{\max}$  получается непрерывной функцией температуры и давления, в то время как

<sup>1</sup> При вычислении статистических сумм в уравнениях (II.16) суммирование по  $i$  проводится последовательно по мере возрастания энергии электронных состояний независимо от величины  $n$ ; при этом суммы должны быть оборваны на состояниях, для которых  $n \leq n_{\max}$ . Суммирование может также вестись по значениям квантового числа  $n$ , тогда каждый член суммы является суммой по состояниям с данным значением квантового числа  $n$ . Однако такой способ расчета менее удобен для практических целей.

<sup>2</sup> Это равно величине погрешности в функциях из-за неточности известных значений физических постоянных.

главное квантовое число электронов атома может принимать только целочисленные значения. Если в расчетах термодинамических функций принять, что  $n_{\max}$  может иметь только целочисленные значения, вычисляемые термодинамические функции газов будут иметь разрывы при температурах, соответствующих переходу  $n_{\max}$  от значения  $a$  к значению  $a + 1$ . Ввиду того, что термодинамические функции газов являются непрерывными функциями температуры, применение в расчетах значений  $n_{\max}$ , вычисляемых по уравнению (II.18) и являющихся непрерывной функцией температуры, вполне оправдано. При проведении расчетов целесообразно представить значение  $n_{\max}$  в виде суммы

$$n_{\max} = n' + \delta, \quad (\text{II.24})$$

где  $\delta = 2,461 \left[ \frac{T(^{\circ}\text{K})}{p(\text{атм})} \right]^{1/6} - n'$ ,  $0 < \delta < 1$ ,  $n'$  — целочисленная величина, постоянная в определенном интервале температур.

Соответственно статистическая сумма по электронным состояниям и ее производные могут быть записаны как две суммы. Например,

$$Q_{\text{эл}} = \sum_{i=0}^{i=a} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right) + \delta \sum_{i=a+1}^{i=b} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right). \quad (\text{II.25})$$

Здесь в первую сумму включены все состояния, соответствующие значениям квантового числа  $n \leq n'$ , а во вторую сумму — состояния с  $n = n' + 1$ .

Выше уже отмечалось, что при высоких температурах в статистических суммах по электронным состояниям атомов и их производных приходится учитывать большое число членов, так как даже небольшим значениям главного квантового числа валентных электронов атома соответствует весьма значительное число его возбужденных состояний<sup>1</sup>. Даже при использовании электронных счетных машин почленное суммирование при вычислении сумм, входящих в уравнения (II.25), становится слишком сложной задачей, когда расчеты проводятся для высоких температур.

В первом издании настоящего Справочника и в работе [126] было предложено рассматривать состояния с близкими энергиями возбуждения как один энергетический уровень с суммарным статистическим весом и средневзвешенной энергией возбуждения, что равносильно условию

$$\sum_{i=a}^{i=b} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right) \cong \left(\sum_{i=a}^{i=b} p_i\right) \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu\right), \quad (\text{II.26})$$

где

$$\nu = \frac{\sum_{i=a}^{i=b} p_i \nu_i}{\sum_{i=a}^{i=b} p_i}.$$

Можно показать (см. [171]), что в первом приближении погрешность в величине статистической суммы из-за такого объединения электронных состояний равна

$$\exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu\right) \sum_{i=a}^{i=b} p_i \left(\frac{\delta \nu_i}{T}\right)^2, \quad (\text{II.27})$$

где  $\delta \nu_i = |\nu - \nu_i|$ .

Из соотношения (II.27) следует, что при  $\frac{\delta \nu_i}{T} \ll 1$  в один уровень могут объединяться состояния, для которых  $\frac{hc}{kT} \nu$  невелико, а при  $\frac{hc}{kT} \nu \gg 1$ , т. е. для высоких электронных

<sup>1</sup> Например, у атома азота в группах состояний  $2p^2 (^3P) nl$  и  $2p^2 (^1D) nl$  значениям  $n \leq 12$  соответствуют 4032 электронных состояния.

состояний, можно объединять состояния, существенно отличающиеся по своей энергии. Последнее, в частности, позволяет приписывать электронным состояниям атомов с большими значениями квантового числа  $n$  энергии ионизационных пределов соответствующих групп состояний (см. стр. 38).

**Пример.** Рассмотрим расчеты термодинамических функций одноатомных газов на примере вычисления значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  одноатомного азота при температурах 5000 и 15 000° К и давлении в 1 атм. Согласно данным, приведенным в главе XIV (см. стр. 394), потенциал ионизации атома N равен 117 345 см<sup>-1</sup>. Таким образом, при  $T = 5000^\circ \text{ К}$  в суммах, входящих в уравнения (II.20), (II.21), можно ограничиться учетом состояний, для которых  $\frac{v_i}{T} \ll 10$  и, следовательно,  $v_i \ll 50\,000 \text{ см}^{-1}$ , а при 15 000° К в них должны быть учтены все состояния с  $n \leq n_{\text{max}}$ , где  $n_{\text{max}}$  при этой температуре согласно (II.18) равно 12,222.

а) Вычисление  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для 5000° К. Согласно Мур [2941], атом N имеет два возбужденных электронных состояния (<sup>2</sup>D и <sup>2</sup>P) с энергиями меньше 50 000 см<sup>-1</sup> (см. табл. 89), и, следовательно, статистическая сумма является суммой по состояниям <sup>4</sup>S, <sup>2</sup>D и <sup>2</sup>P и может быть записана, согласно данным, приведенным в табл. 89, в виде

$$Q_{\text{эл}} = 4 + 10 \exp\left(\frac{1,43879 \cdot 19\,228}{5000}\right) + 6 \exp\left(\frac{1,43879 \cdot 28\,840}{5000}\right) = 4,04107.$$

Аналогично  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{эл}} = 0,23123$ . Отсюда  $\Phi_{\text{вн}}^* = R \ln Q_{\text{эл}} = 2,77523 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ,

$S_{\text{вн}} = R \ln Q_{\text{эл}} + \frac{RT}{Q_{\text{эл}}} \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{эл}} = 2,88894 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Поступательные составляющие в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  вычисляются по уравнениям (II.8), (II.9); принимая  $T = 5000^\circ \text{ К}$  и  $M = 14,008$ , они равны 42,89964 и 47,86784 кал/г-атом · град ( $A_\Phi = 0,58490$  и  $A_S = 5,55310 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ). Таким образом, окончательно находим  $\Phi_{5000}^* = 45,67485 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  и  $S_{5000}^\circ = 50,75678 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

б) Вычисление  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  при 15 000° К. Электронные состояния атома азота, соответствующие значениям  $n \leq 12,222$  и принадлежащие к пяти группам состояний (см. стр. 36 и 346), могут быть объединены на основании правил, изложенных выше, в 29 энергетических уровней (табл. 89). Из этих 29 уровней в 23 объединены состояния с  $n \leq 11$ , а в шести последних—состояния с  $n \leq 13$ , которым приписаны энергии ионизационных пределов рассматриваемых групп состояний. Каждому из шести последних уровней приписано (см. табл. 89) по три статистических веса:  $p_i^a$ ,  $p_i^b$  и  $p_i^c$ . Эти статистические веса соответствуют состояниям с энергией возбуждения данного уровня и значениями  $n \leq 11$ ,  $n \leq 12$  и  $n \leq 13$  соответственно<sup>1</sup>. При 15 000° К статистическая сумма, согласно изложенному выше, может быть представлена в виде двух сумм:

$$Q_{\text{эл}} = \sum_{i=0}^{i=22} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} v_i\right) + \sum_{i=23}^{i=28} \left[ p_i^b + \delta (p_i^c - p_i^b) \right] \exp\left(-\frac{hc}{kT} v_i\right),$$

где  $\delta = 2,461 (15\,000)^{1/4} - 12 = 0,222$ . Соответствующие значения  $Q_{\text{эл}}$ ,  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{эл}}$ ,  $\Phi_{\text{вн}}^*$  и  $S_{\text{вн}}$  равны 6,16374; 6,25163; 3,6142 кал/г-атом · град и 5,6298 кал/г-атом · град; поступательные составляющие в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , вычисленные по уравнениям (II.8) и (II.9), равны 48,3577 и 53,3259 кал/г-атом · град. Отсюда находим  $\Phi_{15000}^* = 51,9719 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  и  $S_{15\,000}^\circ = 59,4569 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

<sup>1</sup> За исключением тех состояний каждой группы, которые отнесены к уровням с меньшими энергиями возбуждения.

## Раздел 2. ДВУХАТОМНЫЕ ГАЗЫ

Методы расчета термодинамических функций двухатомных газов отличаются друг от друга главным образом способом вычисления статистической суммы по внутримолекулярным состояниям  $Q_{\text{вн}}$ . Как было указано выше,  $Q_{\text{вн}}$  является суммой по электронным, колебательным и вращательным состояниям и для двухатомной молекулы может быть записана следующим образом:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i \sum_v^{v_{\max}} \sum_J^{J_{\max}} \frac{1}{\sigma} (2J + 1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [v_{00}^{(i)} + G_0^{(i)}(v) + F_v^{(i)}(J) - F_0^{(X)}(0)] \right\}, \quad (\text{II.28})$$

а ее производная по температуре определяется соотношением

$$T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вн}} = \sum_i \sum_v \sum_J \frac{1}{\sigma} \left\{ \frac{hc}{kT} [v_{00}^{(i)} + G_0^{(i)}(v) + F_v^{(i)}(J) - F_0^{(X)}(0)] \right\} (2J + 1) \cdot \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [v_{00}^{(i)} + G_0^{(i)}(v) + F_v^{(i)}(J) - F_0^{(X)}(0)] \right\}, \quad (\text{II.29})$$

где суммирование проводится сначала по вращательным уровням, характеризующимся квантовым числом  $J$ , затем по колебательным уровням, характеризующимся квантовым числом  $v$ , и, наконец, по всем электронным состояниям молекулы, отмечаемым индексом  $i$ . Для удобства дальнейшего изложения обозначим статистическую сумму по вращательным уровням  $v$ -го колебательного состояния в  $i$ -м электронном состоянии молекулы через  $Q_{v, \text{вр}}^{(i)}$ :

$$Q_{v, \text{вр}}^{(i)} = \frac{1}{\sigma} \sum_J^{J_{\max}} (2J + 1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [F_v^{(i)}(J) - F_0^{(X)}(0)] \right\}, \quad (\text{II.30})$$

а статистическую сумму по всем вращательным и колебательным состояниям  $i$ -го электронного состояния через  $Q_{\text{кол. вр}}^{(i)}$ :

$$Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} = \frac{1}{\sigma} \sum_v^{v_{\max}} \sum_J^{J_{\max}} (2J + 1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [G_0^{(i)}(v) + F_v^{(i)}(J) - F_0^{(X)}(0)] \right\}. \quad (\text{II.31})$$

Тогда уравнение (II.28) для  $Q_{\text{вн}}$  можно записать в виде

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i \sum_v \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [v_{00}^{(i)} + G_0^{(i)}(v)] \right\} Q_{v, \text{вр}}^{(i)} \quad (\text{II.32})$$

или

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i \exp \left[ -\frac{hc}{kT} v_{00}^{(i)} \right] Q_{\text{кол. вр}}^{(i)}. \quad (\text{II.33})$$

Выражение (II.33) для  $Q_{\text{вн}}$  представляет особый интерес при использовании приближенных методов расчета термодинамических функций, в которых величины  $Q_{\text{кол. вр}}^{(i)}$  вычисляются для каждого электронного состояния в отдельности, а полученные значения умножаются на  $\exp \left[ -\frac{hc}{kT} v_{00}^{(i)} \right]$  и суммируются.

В уравнениях (II.28)—(II.31) в экспоненциальные выражения введена нулевая энергия  $F_0^{(X)}(0)$  — энергия самого низкого вращательного уровня молекулы в основном состоянии, которая в случае двухатомных молекул может быть отлична от нуля. Величина  $\sigma$  в этих уравнениях является числом симметрии, равным 1 для несимметричных молекул и 2 — для симметричных.

Следует отметить, что в случае симметричных молекул введение числа симметрии, строго говоря, является известным приближением. Строгий расчет статистической суммы по внутримолекулярным состояниям двухатомных симметричных молекул требует учета спина ядер, что приводит к разделению  $Q_{v,вр}^{(i)}$  на две независимые суммы по четным и нечетным вращательным состояниям с различными статистическими весами (см. табл. 5). При условии, что интервал между двумя соседними вращательными уровнями мал по сравнению с величиной  $kT$  (т. е. практически для всех газов в интервале температур, рассматриваемом в настоящем Справочнике), статистическая сумма по четным вращательным состояниям с точностью до статистического веса, обусловленного ядерным спином, равна сумме по нечетным состояниям<sup>1</sup>. Это обстоятельство позволяет полностью отделить множитель, обусловленный спином ядер, и вычислять  $Q_{вн}$  для симметричной молекулы, беря половину от величины  $Q_{v,вр}^{(i)}$ , рассчитанной по всем вращательным состояниям, т. е. принимая  $\sigma = 2$ .

## § 7. МЕТОД НЕПОСРЕДСТВЕННОГО СУММИРОВАНИЯ

Наиболее строгим и точным методом расчета термодинамических функций двухатомных газов является вычисление  $Q_{вн}$  и  $T \frac{\partial Q_{вн}}{\partial T}$  непосредственным суммированием по уравнениям (II.28) и (II.29) с последующей подстановкой получаемых величин в уравнения (II.5), (II.6). При вычислении  $Q_{вн}$  энергия каждого колебательного и вращательного уровня вычисляется по соответствующим уравнениям для  $G_0^{(i)}(v)$  и  $F_v^{(i)}(J)$  или задается значениями, найденными непосредственно из экспериментальных данных, в то время как суммирование по электронным состояниям выполняется на основании численных значений энергии возбуждения каждого электронного состояния.

Метод непосредственного суммирования впервые был применен в 1926 г. Хиксом и Митчеллом [2066] по предложению Толмана при расчете теплоемкости HCl до 600° К. В 1928 г. Джонок и Уиб [1721] обнаружили в расчете Хикса и Митчелла ошибку и исправили ее. Наконец, к 1930 г. работами Джонока, Джонстона и др. [1714, 1721, 1723, 2272, 2278] этот метод был окончательно отработан и введен в практику, причем правильность метода расчета была подтверждена сравнением вычисляемых величин с данными, полученными в результате специально поставленных прецизионных калориметрических измерений.

В тридцатых годах метод непосредственного суммирования нашел применение в расчетах таблиц термодинамических функций ряда простых двухатомных газов до 3000—5000° К. В этих расчетах суммирование по вращательным и колебательным уровням основного электронного состояния молекулы газа прекращалось на таких значениях квантовых чисел  $v$  и  $J$ , для которых соответствующие вклады в статистическую сумму по состояниям становились исчезающе малыми. Что касается возбужденных электронных состояний молекул, то за редкими исключениями они не учитывались в этих расчетах.

В последние годы в связи с необходимостью составления таблиц термодинамических функций газов до 20 000—25 000° К был предпринят ряд исследований для обоснования применения метода непосредственного суммирования при расчетах в широком интервале температур. Такие исследования проводились, в частности, Гурвичем и Юнгманом [177] в процессе подготовки настоящего Справочника начиная с 1957 г.<sup>2</sup>

В 1958 г. была опубликована работа Бауманна [688], в которой развиты основные принципы расчета статистической суммы по внутримолекулярным состояниям, в основном согласующиеся с взглядами, изложенными в работе [177].

<sup>1</sup> Исключение составляют двухатомный водород и его изотопные разновидности, для которых указанное условие не выполняется вплоть до 1000° К. Однако даже при  $T = 293,15^\circ \text{К}$ , т. е. при самой низкой температуре, для которой составлены таблицы термодинамических свойств в настоящем Справочнике, соответствующая ошибка в значениях термодинамических функций  $\text{H}_2$  и его изотопных разновидностей пренебрежимо мала (см. стр. 194).

<sup>2</sup> Результаты этой работы были доложены на конференции молодых научных работников ИГи АН СССР 23 октября 1957 г. [178].

Вычисление  $Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T}$  по уравнениям (II.28) и (II.29) связано с чрезвычайно большим объемом расчетов, особенно при высоких температурах. Однако в настоящее время при наличии быстродействующих электронных счетных машин это обстоятельство не играет существенной роли. Поэтому основной проблемой при вычислении  $Q_{\text{вн}}$  для двухатомных молекул, так же как и для атомов, является определение верхних пределов суммирования, что особенно важно в расчетах для высоких температур. Как известно, число вращательных и колебательных уровней молекулы ограничено. Однако, за исключением единичных случаев, предельные значения  $\nu$  и  $J$  экспериментально не определены. Методы расчета  $\nu_{\text{max}}$  и  $J_{\text{max}}$ , разработанные при подготовке настоящего Справочника, изложены на стр. 44 и 47.

Число электронных состояний молекул может быть ограничено так же, как для атомов, т. е. на основании предположения о конечном объеме, занимаемом каждой молекулой газа в пространстве. Однако в связи с тем, что только небольшая часть возможных электронных состояний молекул является стабильной, определение верхнего предела в статистической сумме по электронным состояниям в общем виде практически невозможно. Тем не менее это не приводит к существенным затруднениям и ошибкам в расчетах термодинамических функций двухатомных газов, поскольку большая часть возбужденных электронных состояний молекул имеет высокие энергии и вклад этих состояний становится существенным лишь при таких температурах, когда молекулы газа практически полностью диссоциируют на атомы. Кроме того, в высоких электронных состояниях потенциальные кривые молекул имеют слабо выраженный минимум. В таких электронных состояниях молекула имеет небольшое число колебательных и вращательных уровней энергии, а статистические суммы по колебательно-вращательным состояниям малы по сравнению с величиной  $Q_{\text{кол. вр}}$  для основного электронного состояния. Поэтому при расчетах термодинамических функций газов можно ограничиться учетом состояний, для которых  $\nu_i/T \leq 5-8$  (см. стр. 104).

Суммирование по вращательным уровням мультиплетных электронных состояний двухатомных молекул усложняется в зависимости от вида выражения  $F_v^{(j)}(J)$ , описывающего энергию этих уровней (см. стр. 48). Однако соответствующие постоянные мультиплетного расщепления не всегда известны экспериментально. Кроме того, в ряде случаев они достаточно малы; тогда суммирование по  $J$  производится так же, как в случае состояний  $^1\Sigma$ , а мультиплетность наряду с  $\Lambda$ -удвоением (если оно имеет место) учитывается введением соответствующего статистического веса (см. табл. 7).

Расчеты термодинамических функций двухатомных газов при вычислении статистической суммы по внутримолекулярным состояниям и ее производных по температуре методом непосредственного суммирования выполняются по уравнениям, аналогичным приведенным выше для одноатомного газа:

$$\Phi_T^* = \Phi_{\text{вн}}^* + \Phi_{\text{пост}}^* = R \ln Q_{\text{вн}} + 11,43960 \lg T + A_{\Phi}, \quad (\text{II.34})$$

$$S_T^{\circ} = S_{\text{вн}}^{\circ} + S_{\text{пост}}^{\circ} = R \left[ \ln Q_{\text{вн}} + \frac{T}{Q_{\text{вн}}} \frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T} \right] + 11,43960 \lg T + A_S, \quad (\text{II.35})$$

где  $Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial Q_{\text{вн}}}{\partial T}$  находятся по уравнениям (II.28) и (II.29), а  $A_{\Phi}$  и  $A_S$  — по уравнениям (II.10), (II.11).

При вычислении  $Q_{\text{кол. вр}}$  для электронных состояний, имеющих достаточно высокие энергии возбуждения, можно использовать приближенные методы расчета, изложенные в § 10.

**Пример.** Рассмотрим расчет термодинамических функций двухатомного азота  $N_2$  при температуре  $10\,000^\circ\text{K}$  методом непосредственного суммирования. Согласно данным табл. 92 в расчете термодинамических функций  $N_2$  при  $T = 10\,000^\circ\text{K}$  должны учитываться электронные состояния с энергиями возбуждения до  $75\,000\text{ см}^{-1}$ .

При температуре  $10\,000^\circ\text{K}$  практически все молекулы азота распределены по уровням основного  $X^1\Sigma_g^+$  и первых двух возбужденных состояний  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$ . Принимая значе-

ния молекулярных постоянных  $N_2$ , приведенные в табл. 92, и ограничивая суммирование по  $J$  значениями  $J_{\max}$ , полученными для каждого колебательного уровня этих состояний по методике, изложенной в § 3 (см. рис. 12), находим

$$\begin{aligned} Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} &= 13266,8; T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} = 25797,4; Q_{\text{кол.вр}}^{(A)} \exp\left(-49756,5 \frac{hc}{kT}\right) = \\ &= 26,3; T \frac{\partial}{\partial T} \left[ Q_{\text{кол.вр}}^{(A)} \exp\left(-49756,5 \frac{hc}{kT}\right) \right] = 275,4; Q_{\text{кол.вр}}^{(B)} \exp\left(-59271,3 \frac{hc}{kT}\right) = \\ &= 67,7; T \frac{\partial}{\partial T} \left[ Q_{\text{кол.вр}}^{(B)} \exp\left(-59271,3 \frac{hc}{kT}\right) \right] = 605,4. \end{aligned}$$

Мультиплетность состояний  $A^3\Sigma$  и  $B^3\Pi$  была учтена в значениях  $Q_{\text{кол.вр}}^{(i)}$  статистическими весами, равными 3 и 6 соответственно.

Обозначим

$$\Sigma = Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} + Q_{\text{кол.вр}}^{(A)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(A)}\right) + Q_{\text{кол.вр}}^{(B)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(B)}\right),$$

тогда  $\Sigma = 13360,8$ ;  $\lg \Sigma = 4,12583$  и  $R \ln \Sigma = 18,8791$  кал/моль·град. Добавляя поправку на более высокие возбужденные электронные состояния, вычисленную по соотношениям, рассматриваемым в § 10 и равную 0,0006 кал/моль·град, получаем  $\Phi_{\text{вн}}^* = 18,8797$  кал/моль·град. Для энтропии:  $T \frac{\partial \Sigma}{\partial T} = 26678,2$ ;  $\frac{RT}{\Sigma} \cdot \frac{\partial \Sigma}{\partial T} = 3,9681$  кал/моль·град; поправка на более высокие состояния равна 0,0060 кал/моль·град. Окончательно  $RT \frac{\partial \ln Q_{\text{вн}}}{\partial T} = 3,9741$  кал/моль·град. Для  $T = 10\,000^\circ \text{K}$  и  $M = 28,016$  имеем  $\Phi_{\text{пост}}^* = 47,0320$  кал/моль·град;  $S_{\text{пост}}^{\circ} = 52,0002$  кал/моль·град ( $A_{\Phi} = 1,27363$ ,  $A_S = 6,24183$ ) и  $\Phi_{10000}^* = 65,9117$  кал/моль·град и  $S_{10000}^{\circ} = 74,8540$  кал/моль·град.

## § 8. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Вычисление статистической суммы по внутримолекулярным состояниям и ее производных по температуре непосредственным суммированием по уровням энергии молекулы является наиболее точным методом расчета, свободным от каких-либо допущений и предположений. Однако практическое применение этого метода для вычисления таблиц термодинамических функций газов в широком интервале температур до последнего времени встречало значительные трудности из-за большого объема расчетов, связанных с необходимостью вычисления сумм, содержащих десятки, сотни и даже тысячи слагаемых<sup>1</sup>. В связи с этим в ряде работ на основании тех или иных допущений были разработаны различные приближенные методы расчета, в которых суммы в уравнениях (II.28), (II.29), а также соответствующие составляющие в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  заменяются простыми явными функциями температуры и молекулярных постоянных и могут быть вычислены непосредственно или же найдены по вспомогательным таблицам. Основная часть вычислительной работы при расчетах термодинамических функций газов связана с расчетами статистических сумм по колебательным и вращательным состояниям<sup>2</sup>, поэтому приближенные методы отличаются друг от друга способом расчета  $Q_{\text{кол.вр}}$ .

<sup>1</sup> Достаточно указать, что молекула  $N_2$  только в электронном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  имеет около  $\sim 7 \cdot 10^8$  колебательных и вращательных уровней энергии, причем при высоких температурах в расчетах должны учитываться все эти уровни.

<sup>2</sup> Число стабильных электронных состояний молекулы всегда невелико по сравнению с числом колебательных и вращательных состояний. Поэтому вычисление сумм  $\sum_i Q_{\text{кол.вр}}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right)$  не приводит к существенному увеличению объема расчетов.

Поскольку приближенные методы первоначально предназначались для расчетов термодинамических функций газов при невысоких и средних температурах, существование возбужденных электронных состояний молекул в этих методах не учитывается, т. е. принимается, что  $Q_{\text{вн}} = Q_{\text{кол.вр}}^{(X)}$ , где  $Q_{\text{кол.вр}}^{(X)}$  — статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям основного электронного состояния молекулы. Тем самым предполагается, что внутримолекулярные составляющие термодинамических функций газов равны колебательно-вращательным составляющим основного состояния:

$$\Phi_{\text{вн}}^* = R \ln Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} = \Phi_{\text{кол.вр}}^*,$$

$$S_{\text{вн}} = R \ln Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} + RT \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} = S_{\text{кол.вр}}.$$

В этом случае учет возбужденных электронных состояний может быть выполнен, если это необходимо, путем внесения соответствующих поправок в значения  $\Phi_{\text{вн}}^*$  и  $S_{\text{вн}}$ .

При подготовке настоящего Справочника были разработаны методы вычисления поправок, учитывающих существование возбужденных электронных состояний молекул при расчетах термодинамических функций приближенными методами. Эти методы будут изложены после рассмотрения приближенных методов расчета статистической суммы по колебательным и вращательным состояниям одного электронного состояния молекулы и соответствующих величин в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ .

Следует отметить, что уравнения для расчета  $Q_{\text{кол.вр}}$  и соответствующих величин в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  различны в зависимости от типа электронного состояния молекулы. В связи с этим вначале будут изложены приближенные методы расчета  $Q_{\text{кол.вр}}$ ,  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  для случая, когда молекулы газа находятся в состоянии  $^1\Sigma$ , а затем (см. стр. 95) будут приведены соотношения, позволяющие вычислять эти величины для электронных состояний других типов.

**Метод Джиока и Оверстрита.** При вычислении статистической суммы по внутримолекулярным состояниям и ее производных по температуре методом непосредственного суммирования наиболее трудоемкой частью расчета является суммирование по уровням вращательной энергии. Для устранения этой операции Джиок и Оверстрит [1718] преобразовали сумму по вращательным уровням энергии, разложив в ряды экспоненциальные выражения  $\exp\left\{\frac{hc}{kT} D_v J^2 (J+1)^2\right\}$ ,  $\exp\left\{-\frac{hc}{kT} H_v J^3 (J+1)^3\right\}$ . Используя приближенную формулу Эйлера — Маклорена для замены суммирования интегрированием и приняв, что  $J_{\text{max}} = \infty$ , Джиок и Оверстрит получили для статистической суммы по вращательным состояниям  $Q_{v,\text{вр}}^\infty$  и ее производной выражения, которые являются явными функциями вращательных постоянных молекул газа:

$$Q_{v,\text{вр}}^\infty = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{hc}{kT} [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3]\right\} =$$

$$= \frac{q_v}{\sigma} \left(1 + \frac{1}{3q_v} + d_v + 3d_v^2 + f_v + \dots\right), \quad (\text{II.36})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v,\text{вр}}^\infty = q_v (1 + 2d_v + 9d_v^2 + 3f_v + \dots), \quad (\text{II.37})$$

где

$$q_v = \frac{kT}{hcB_v}, \quad (\text{II.38})$$

$$d_v = \frac{2D_v}{B_v} q_v, \quad (\text{II.39})$$

$$f_v = -\frac{6H_v}{B_v} q_v^2. \quad (\text{II.40})$$

Величины  $Q_{v, \text{вр}}^\infty$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v, \text{вр}}^\infty$ , вычисленные по формулам (II.36), (II.37) для каждого колебательного состояния  $v$ , при суммировании по  $v$  умножаются на  $\exp \left\{ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right\}$ . Таким образом, статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям  $i$ -го электронного состояния и ее производная принимают вид

$$Q_{\text{кол. вр}}^{(i)\infty} = \sum_v \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0^{(i)}(v) \right] \cdot Q_{v, \text{вр}}^{(i)\infty}, \quad (\text{II.41})$$

$$T \frac{\partial Q_{\text{кол. вр}}^{(i)\infty}}{\partial T} = \sum_v \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0^{(i)}(v) \right] \left[ \frac{hc}{kT} G_0^{(i)}(v) \cdot Q_{v, \text{вр}}^{(i)\infty} + T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v, \text{вр}}^{(i)\infty} \right]. \quad (\text{II.42})$$

Преобразование статистической суммы по вращательным состояниям, основанное на замене суммирования интегрированием в предположении, что  $J_{\text{max}} = \infty$ , является очень важным и используется во всех приближенных методах расчета термодинамических функций газов.

Броунштейн [102, 104] исследовал свойства этого преобразования и получил выражение для  $Q_{v, \text{вр}}^\infty$  в более общем виде, принимая для вращательной энергии молекулы  $F_v(J)$  уравнение с тремя постоянными ( $B_v$ ,  $D_v$  и  $H_v$ ):

$$Q_{v, \text{вр}}^\infty = \frac{q_v}{\sigma} \left[ 1 + \frac{1}{3q_v} + \frac{1}{15q_v^2} + \frac{4}{315q_v^3} + \dots + d_v + \right. \\ \left. + 3d_v^2 + f_v + 10d_v f_v + \dots + \frac{(2n+3m)!}{2^n 6^m n! m!} d_v^n f_v^m \right]. \quad (\text{II.43})$$

В работе [102] было также получено выражение для общего члена в уравнении типа (II.43) для случая, когда в уравнении для энергии вращательных уровней (I.15) учитываются члены, пропорциональные более высоким степеням  $J$  ( $J+1$ ), до  $P_{kv} J^k (J+1)^k$ .

Из формулы (II.43) нетрудно вывести частные выражения для  $Q_{v, \text{вр}}^\infty$ , полученные ранее различными авторами, в том числе Джиоком и Оверстритом [1718], Джонстоном и Дэйвисом [2274], Вулли [4322], Касселем [2333] и др. (см. [107]).

Следует отметить, что число членов в выражении (II.43) для  $Q_{v, \text{вр}}^\infty$  не может быть принято сколь угодно большим, поскольку в общем случае ряд (II.43) является расходящимся. Члены ряда при возрастании  $n$  сначала убывают до некоторого предельного значения  $n_{\text{пр}}$ . При  $n > n_{\text{пр}}$  члены ряда начинают возрастать с увеличением  $n$ . В работе Броунштейна [104] было показано, что для  $F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3$  значение  $n_{\text{пр}}$  может быть найдено по формуле

$$n_{\text{пр}} = \frac{3B_v H_v + D_v (\sqrt{D_v^2 + 3B_v H_v} - D_v)}{9H_v q_v (D_v + \sqrt{D_v^2 + 3B_v H_v})}.$$

Основные ошибки в расчетах термодинамических функций газов по методу Джиока и Оверстрита обусловлены тем, что соотношения (II.36) и (II.37) получены при условии  $J_{\text{max}} = \infty$ . При низких и умеренных температурах, когда величины  $\exp \left[ -\frac{hc}{kT} F_v(J) \right]$ , соответствующие большим значениям  $J$ , пренебрежимо малы, это упрощение не вносит ошибок. Однако при высоких температурах, когда вклад таких уровней становится существенным, оно может привести к значительным ошибкам (см. табл. 9—10). В частности, оно приводит к увеличению каждого члена ряда (II.43) при  $n > n_{\text{пр}}$ .

Очевидно, что границы применимости метода зависят не только от температуры, для которой ведется расчет, но также и от значений вращательных постоянных молекул газа.

Броунштейн [102], используя приближенное соотношение

$$G_0(v) + F_v(J) \ll D_0,$$

где  $D_0$  — энергия диссоциации молекулы в данном электронном состоянии, вывел формулы для расчета статистической суммы по вращательным состояниям и ее производной по температуре с учетом конечного числа вращательных состояний:

$$Q_{v,вр} = Q_{v,вр}^{\infty} - \frac{q_v}{\sigma} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [D_0 - G_0(v)] \right\}, \quad (\text{II. 44})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v,вр} = T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v,вр}^{\infty} - \left\{ 1 + \frac{hc}{kT} [D_0 - G_0(v)] \right\} \cdot \frac{q_v}{\sigma} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [D_0 - G_0(v)] \right\}. \quad (\text{II. 45})$$

Замена в методе Джиока — Оверстрита непосредственного суммирования по уровням вращательной энергии вычислением величины  $Q_{v,вр}^{\infty}$  через значения вращательных постоянных молекул газа позволила существенно сократить объем вычислений при расчетах статистических сумм и термодинамических функций газов. Однако необходимость и в этом методе суммирования по уровням колебательной энергии существенно ограничивает возможности его применения, так как двухатомные молекулы обычно имеют несколько десятков, а иногда и свыше 100 колебательных уровней, которые должны учитываться при высоких температурах в суммах (II.41), (II.42).

Поэтому необходимы такие методы, которые позволяли бы полностью избежать суммирования по уровням энергии при вычислении статистических сумм по колебательным и вращательным состояниям молекул и вычислять соответствующие составляющие в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  двухатомных газов как простые функции молекулярных постоянных и температуры газа. Такие методы были предложены Гордоном и Барнес, Касселем и некоторыми другими авторами.

**Метод Гордона и Барнес.** Наиболее важным приближенным методом вычисления величин  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  является метод Гордона и Барнес, разработанный в 1933 г. [1814]. В этом методе используется выражение (II.36) для статистической суммы по вращательным состояниям двухатомных молекул, полученное Джиоком и Оверстритом, а суммирование по  $v$  в уравнениях (II.36) и (II.37) заменяется нахождением ряда величин по вспомогательным таблицам, составленным Гордоном и Барнес. Соответствующие уравнения для расчета  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  были получены на основании указанных ниже преобразований и допущений.

Если предположить, что зависимость вращательной постоянной  $B_v$  от квантового числа  $v$  (см. стр. 45) может быть представлена соотношением  $B_v = B_0 - \alpha_1 v$  (которое является достаточно точным в большинстве случаев), величина  $q_v$  (см. (II.38)) в статистической сумме по вращательным состояниям может быть записана в виде

$$q_v = q_0 (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2), \quad (\text{II.46})$$

где

$$q_0 = \frac{kT}{hcB_0}; \quad \beta_1 = \frac{\alpha_1}{B_0} \quad \text{и} \quad \beta_2 = \left( \frac{\alpha_1}{B_0} \right)^2.$$

Пренебрегая в уравнении Джиока и Оверстрита (II.36) зависимостью величин  $\frac{1}{3q_v}$ ,  $d_v$  и  $f_v$  от  $v$ , можно записать выражение для  $Q_{\text{кол.вр}}^{\infty}$  следующим образом:

$$Q_{\text{кол.вр}}^{\infty} = \frac{1}{\sigma} q_0 \left( 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0 \right) \cdot \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right] (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2). \quad (\text{II.47})$$

Введя обозначение

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right], \quad (\text{II.48})$$

$$\bar{v} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \cdot \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} v \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right], \quad (\text{II.49})$$

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \cdot \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} v^2 \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0(v) \right], \quad (\text{II.50})$$

можно привести уравнение (II.47) к виду

$$Q_{\text{кол.вр}}^{\infty} = \frac{1}{\sigma} q_0 \left( 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0 \right) (1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2) Q_{\text{кол}}. \quad (\text{II.51})$$

Принимая  $\beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 \ll 1$  и  $\frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0 \ll 1$  и логарифмируя выражение (II.51), Гордон и Барнес получили следующие уравнения для вращательно-колебательных составляющих  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ :

$$\Phi_{\text{кол.вр}}^* = R \left( \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \frac{1}{3q_0} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 - \ln \sigma \right), \quad (\text{II.52})$$

$$S_{\text{кол.вр}} = R \left( \frac{S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 - \ln \sigma \right), \quad (\text{II.53})$$

где

$$\frac{S_{\text{кол}}}{R} = \ln Q_{\text{кол}} + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол}}, \quad (\text{II.54})$$

$$\bar{s} = \bar{v} + T \frac{\partial \bar{v}}{\partial T}, \quad (\text{II.55})$$

$$\bar{s}^2 = \bar{v}^2 + T \frac{\partial \bar{v}^2}{\partial T}. \quad (\text{II.56})$$

Для вычисления значений  $\ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\frac{S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$ ,  $\bar{s}^2$  Гордон и Барнес приняли, что колебательная энергия двухатомной молекулы описывается двухчленным уравнением (I.10)

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 = \omega_0 v - \omega_e x_e v^2 = \omega_e (1 - x) v - \omega_e x_e v^2,$$

где

$$x = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}.$$

Таким образом, величины  $\ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\frac{S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$  могут быть представлены как функции следующих двух параметров<sup>1</sup>:

$$\frac{\theta}{T} = \frac{hc}{kT} \omega_e, \quad x = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}.$$

Гордон и Барнес составили таблицы этих шести величин для значений  $0 \leq x \leq 0,025$  с интервалом изменения  $x$  через 0,005 и значений  $0,6 \leq \frac{\theta}{T} \leq 6,0$  с интервалом изменения

<sup>1</sup> Величина  $\theta = \frac{hc}{k} \omega_e$  называется *характеристической температурой*.

$\theta/T$  через 0,1 до 2,0 и через 0,2 от 2,0 до 6,0<sup>1</sup>. При вычислении таблиц в соответствии с принятым видом выражения для  $G_0(v)$  верхний предел в суммах по  $v$  автоматически оказывается равным (см. стр. 43)

$$v_{\max} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2x} - \frac{1}{2}. \quad (\text{II.57})$$

Необходимо отметить, что в вспомогательных таблицах, составленных Гордоном и Барнес, значения величин  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$  даются непосредственно. В то же время величины  $\ln Q_{\text{кол}}$  и  $S_{\text{кол}}/R$  находятся как сумма двух составляющих в результате интерполяции по двум таблицам. В одной таблице представлены значения  $\ln Q_{\text{кол}}$  (или  $S_{\text{кол}}/R$ ) как функции  $\theta/T$  при  $x = 0$ , т. е. значения этих величин для гармонического осциллятора (см. стр. 94), в другой — величины  $\Delta \ln Q_{\text{кол}}$  (или  $\Delta S_{\text{кол}}/R$ ), являющиеся разностями между значениями  $\ln Q_{\text{кол}}$  (соответственно  $S_{\text{кол}}/R$ ) при данном значении  $\theta/T$  и значениях  $x = x$  и  $x = 0$ <sup>2</sup>.

При выводе соотношений (II.52) и (II.53) Гордон и Барнес приняли ряд допущений, которые могут сказаться на точности вычисляемых термодинамических функций. Некоторые внесенные упрощения не обязательны для метода и могут быть устранены при необходимости (в частности, при расчетах для высоких температур), если известны соответствующие молекулярные постоянные. Так, в выражении для  $q_0$  можно учесть вторую постоянную взаимодействия в уравнении (I.16), т. е. постоянную  $\alpha_2$ ; при этом формулы для расчета  $q_0$  и  $\beta_1$  в уравнении (II.46) остаются неизменными, в то время как  $\beta_2$  может быть найдено по соотношению

$$\beta_2 = \frac{\alpha_1^2 - B_0 \alpha_2}{B_0^2}. \quad (\text{II.58})$$

Аналогичным образом можно учесть зависимость величин  $d_v$  и  $d_v^2$  от квантового числа  $v$  и т. д. При выводе уравнений (II.52) и (II.53) величины  $\ln(1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2)$  и  $\ln(1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0)$  были разложены Гордоном и Барнес в ряды, а последние оборваны на первых членах.

В тех случаях, когда величины, стоящие в скобках, сравнимы с единицей, т. е. при высоких температурах, в уравнениях (II.52) и (II.53) должны быть учтены последующие члены соответствующих рядов или вместо величин  $\beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2$  и  $\frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0$  в эти соотношения должны быть включены  $\ln(1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2)$  и  $\ln(1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0)$ .

Гораздо более существенным упрощением являются предположения о виде зависимости колебательной энергии молекулы от значений квантового числа  $v$  и о верхнем пределе квантового числа  $J$ , которое, так же как в методе Джиока и Оверстрита, принято равным бесконечности. Приближенное ограничение числа вращательных состояний молекул газа при расчетах по методу Гордона и Барнес может быть выполнено, так же как в методе Джиока и Оверстрита, при помощи соотношений (II.44) и (II.45), предложенных Броунштейном

<sup>1</sup> Смирнова и Фрост [386] дополнили эти таблицы для значений  $0,2 \leq \frac{\theta}{T} \leq 0,6$  с интервалом 0,1, т. е. в области значений  $\theta/T$ , соответствующей высоким температурам. Однако таблицы, составленные в работе [386], непригодны для достаточно точных расчетов, так как в них интервалы между значениями  $\theta/T$  и  $x$  слишком велики для удовлетворительной интерполяции. В связи с этим при подготовке настоящего Справочника таблицы величин  $\Delta \ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$  были сосчитаны заново на электронной счетной машине. Для удобства интерполяции и повышения ее точности в области малых значений  $\theta/T$  таблицы сосчитаны для значений  $0,000 \leq x \leq 0,025$  через 0,001 и значений  $0,05 \leq \frac{\theta}{T} \leq 6,0$  через 0,01. Эти таблицы, так же как и другие вспомогательные таблицы, подготовленные авторами Справочника, будут опубликованы отдельно.

<sup>2</sup> При  $x = 0$ , согласно (II.57),  $v_{\max} = \infty$  и  $Q_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{v_{\max}} \exp\left[-\frac{hc}{kT} G_0(v)\right] = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \omega\right)$ ,

последнее выражение есть статистическая сумма гармонического осциллятора.

(см. [102]). Соответствующие поправки к значениям  $\Phi_{\text{вр. кол}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$ , полученные при подстановке этих соотношений в уравнения (II.52), (II.53), имеют вид

$$R \ln (1 - a), \quad (\text{II.59})$$

$$R \ln (1 - a) + R \frac{a}{1 - a} \left( T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол. вр}}^\infty - 1 - \frac{hc}{kT} D_0 \right), \quad (\text{II.60})$$

где

$$a = \frac{1}{\sigma Q_{\text{кол. вр}}^\infty} \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} q_v \exp \left( - \frac{hc}{kT} D_0 \right), \quad (\text{II.61})$$

$$\sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} q_v = q_0 \left[ 1 + v_{\text{max}} + \beta_1 \frac{v_{\text{max}} (1 + v_{\text{max}})}{2} + \beta_2 \frac{v_{\text{max}} (1 + v_{\text{max}}) (1 + 2v_{\text{max}})}{6} \right], \quad (\text{II.62})$$

$$Q_{\text{кол. вр}}^\infty = \exp \left( \Phi_{\text{кол. вр}}^{*\infty} / R \right), \quad (\text{II.63})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол. вр}}^\infty = \frac{1}{R} (S_{\text{кол. вр}}^\infty - \Phi_{\text{кол. вр}}^{*\infty}); \quad (\text{II.64})$$

значок  $\infty$  обозначает, что соответствующие величины вычислены при  $J_{\text{max}} = \infty$ .

Внесение в метод Гордона и Барнес поправок, позволяющих использовать значения колебательных постоянных в уравнениях третьей или более высокой степени для колебательной энергии молекулы (вторые и последующие постоянные ангармоничности:  $\omega_e y_e$ ,  $\omega_e z_e$  и т. д.), а также учитывать отличие величины  $v_{\text{max}}$  от  $\frac{1}{2x} - \frac{1}{2}$ , является более трудной задачей, которая требует существенного усложнения этого метода.

Ниже будут приведены соотношения (см. стр. 92), позволяющие оценивать величину погрешности в значениях термодинамических функций газов, обусловленную тем, что в этом методе принимается двухчленное выражение для энергии колебательных уровней<sup>1</sup>. Соответствующие погрешности, как правило, не превышают общих ошибок метода, и поэтому введение указанных поправок в расчеты нецелесообразно.

**Пример.** Рассмотрим расчет значений  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$  для основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  двухатомного азота  $N_2$  по методу Гордона и Барнес при температурах 5000 и 10 000° К. Согласно значениям молекулярных постоянных этого состояния, приведенным в табл. 92,  $\frac{\theta}{T} = \frac{2359,434}{T}$ ;  $x = 0,0063346$ ;  $q_0 = 0,34931 \cdot T$ ;  $\beta_1 = 0,008589$ ;  $\beta_2 = 0,000096884$ ;  $d_0 = 2,11 \cdot 10^{-6} \cdot T$ ;  $\frac{1}{3q_0} = \frac{0,95426}{T}$ ;  $f_0 = -2,1 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$ .

При 5000° К  $\frac{\theta}{T} = 0,678946$ ;  $q_0 = 1746,6$ ;  $d_0 = 0,0106$ ;  $\frac{1}{3q_0} = 0,0002$ ;  $f_0 = -0,0001$ . Величины  $\ln Q_{\text{кол}} = 0,7076 + 0,0189 = 0,7265$  и  $S_{\text{кол}}/R = 1,4062 + 0,0403 = 1,4465$  вычисляются как суммы двух составляющих, одна из которых находится по таблицам значений  $\Phi_{\text{г.о.}}^*/R$  и  $S_{\text{г.о.}}/R$  как функция  $\theta/T$ , а другая — по таблицам значений  $\Delta \ln Q_{\text{кол}}$  и  $\Delta S_{\text{кол}}/R$  как функция  $\theta/T$  и  $x$ . Значения  $\bar{v} = 1,090$ ;  $\bar{v}^2 = 3,57$ ;  $\bar{s} = 2,637$  и  $\bar{s}^2 = 12,21$  находятся по таблицам этих величин как функции  $\theta/T$  и  $x$ . Подставляя все приведенные значения в уравнения (II.52) и (II.53) и учитывая, что для  $N_2$  число симметрии  $\sigma = 2$ , получаем при 5000° К

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{кол. вр}}^* &= 1,98726 (0,7265 + 7,4654 + 0,0002 + 0,0094 + 0,0003 + 0,0106 + 0,0003 - \\ &- 0,0001 - 0,6931) = 14,9432 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Применение в методе Гордона и Барнес для энергии колебательных уровней соотношения  $G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2$  равносильно допущению, что потенциальная энергия молекулы описывается функцией Морзе.

$$S_{\text{кол. вр}}^{\text{r}} = 1,98726 (1,4465 + 7,4654 + 1 + 0,0226 + 0,0012 + 0,0211 + 0,0008 - 0,0003 - 0,6931) = 18,4104 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

$$\text{При } 10\,000^\circ \text{ К } \frac{\theta}{T} = 0,339473; q_0 = 3493,1; d_0 = 0,0211; \frac{1}{3q_0} = 0,0000; f_0 = -0,0002.$$

На основании значений  $\theta/T$  и  $x$  находим  $\ln Q_{\text{кол}} = 1,2453 + 0,0416 = 1,2869$ ;  $\frac{S_{\text{кол}}}{R} = 2,0852 + 0,0896 = 2,1748$ ;  $\bar{v} = 2,756$ ;  $\bar{v}^2 = 19,29$ ;  $\bar{s} = 6,337$  и  $\bar{s}^2 = 68,07$  аналогично тому, как это было сделано для  $5000^\circ \text{ К}$ . Окончательно для  $10\,000^\circ \text{ К}$

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (1,2868 + 8,1585 + 0,0000 + 0,0237 + 0,0019 + 0,0211 + 0,0011 - 0,0002 - 0,6931) = 17,4875 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (2,1748 + 8,1585 + 1 + 0,0544 + 0,0066 + 0,0422 + 0,0033 - 0,0006 - 0,6931) = 21,3552 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Для вычисления поправки на  $J_{\text{max}}$  по уравнениям (II.59) и (II.60) находим  $v_{\text{max}} = 78$  и  $D_0 = 91\,942$ . Тогда  $1 + v_{\text{max}} + \beta_1 \frac{(1 + v_{\text{max}})}{2} + \beta_2 \frac{v_{\text{max}} (1 + v_{\text{max}}) (1 + 2v_{\text{max}})}{6} = 121,084$ . Согласно уравнению (II.61)  $a = 0,00000$  для  $5000^\circ \text{ К}$  и  $0,00006$  для  $10\,000^\circ \text{ К}$ . Таким образом, при  $5000^\circ \text{ К}$  вклад в значения термодинамических функций вращательных состояний с  $J > J_{\text{max}}$  пренебрежимо мал; при  $10\,000^\circ \text{ К}$   $R \ln(1 - a) = -0,0002 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $R \left[ \ln(1 - a) + \frac{a}{1 - a} \left( T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол. вр}}^\infty - 1 - \frac{hc}{kT} D_0 \right) \right] = -0,0016 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

**Метод Касселя.** В отличие от метода Гордона и Барнес в методе Касселя, так же, как в аналогичном методе Майера и Гепперт-Майер, расчеты термодинамических функций газов не требуют применения вспомогательных таблиц. Уравнения для расчета термодинамических функций двухатомных газов по методу Касселя могут быть получены (см. [2333]), если принять для  $Q_{v, \text{вр}}^\infty$  выражение, аналогичное предложенному Джиоком и Оверстритом, представить зависимость его от  $v$  в виде полинома  $\sum_i \gamma_i v^i$  и разложить в ряд Тейлора функцию

$\exp \left[ \frac{hc}{kT} (\omega_0 x_0 v^2 - \omega_0 y_0 v^3 + \omega_0 z_0 v^4 \dots) \right]$  в сумме (II.41). Перемножая соответствующие суммы и группируя подобные члены, Кассель получил для статистической суммы по колебательным и вращательным состояниям следующее выражение:

$$Q_{\text{кол. вр}}^\infty = \frac{q_0}{\sigma(1 - z)} \cdot \alpha. \quad (\text{II.65})$$

В этом выражении  $q_0$  и  $\sigma$  имеют то же значение, что в предыдущих разделах;

$$\alpha = \sum_{j=0} A_j f_j, \quad (\text{II.66})$$

где

$$A_j = \sum_{k=0}^{k=j} C_k Y_{j-k},$$

$C_k$  — коэффициенты разложения в ряд Тейлора функции  $\exp \left[ \frac{hc}{kT} (\omega_0 x_0 v^2 - \omega_0 y_0 v^3 + \omega_0 z_0 v^4 - \dots) \right]$ , т. е.  $C_0 = 1$ ,  $C_1 = 0$ ,  $C_2 = \frac{hc}{kT} \omega_0 x_0$ ,  $C_3 = \frac{hc}{kT} \omega_0 y_0$ ,  $C_4 = \frac{hc}{kT} \omega_0 z_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{hc}{kT} \omega_0 x_0 \right)^2, \dots$

$$Y_{i-k} = Y_i = \gamma_i \left[ 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0 \right] + \gamma_{i-1} l_1 + \gamma_{i-2} l_2,$$

где  $\gamma_i$  — коэффициенты полинома  $\frac{1}{B_v} = \frac{1}{B_0} \sum_i \gamma_i v^i$ , с  $\gamma_0 = 1$ ,  $\gamma_2 = \frac{\alpha_1}{B_0}, \dots$ ,  $l_1 = (d_0 + 6d_0^2) s$ ,  $l_2 = 3d_0^2 s^2$  и  $s = \beta/D_0$ ; [ $\beta$  и  $D_0$  — постоянные в уравнении (I.16)].  
Второй множитель в сумме (II.66) является полиномом по степеням  $v$ :

$$f_j = (1 - z) \sum_{v=0}^{v_{\max}} z^v v^j, \quad (\text{II.67})$$

где

$$z = \exp\left(-\frac{hc}{kT} \omega_0\right). \quad (\text{II.68})$$

При вычислении суммы по  $v$  с конечным верхним пределом по уравнению (II.67) получаются весьма громоздкие выражения. Для расчетов при умеренных температурах, интересовавших исследователей в тридцатых годах, вопрос о верхнем пределе в этой сумме являлся несущественным. В связи с этим Кассель принял, что  $v_{\max} = \infty$ , и получил уравнения для расчета величин  $f_j$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} f_j$  для  $0 \leq j \leq 8$  как функции  $z$ <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Согласно Касселю [2333],

$$\begin{aligned} f_0 &= 1, \\ f_1 &= z(1 - z)^{-1}, \\ f_2 &= z(1 + z)(1 - z)^{-2}, \\ f_3 &= z(1 + 4z + z^2)(1 - z)^{-3}, \\ f_4 &= z(1 + 11z + 11z^2 + z^3)(1 - z)^{-4}, \\ f_5 &= z(1 + 26z + 66z^2 + 26z^3 + z^4)(1 - z)^{-5}, \\ f_6 &= z(1 + 57z + 302z^2 + 302z^3 + 57z^4 + z^5)(1 - z)^{-6}, \\ f_7 &= z(1 + 120z + 1191z^2 + 2416z^3 + 1191z^4 + 120z^5 + z^6)(1 - z)^{-7}, \\ f_8 &= z(1 + 247z + 4293z^2 + 15619z^3 + 15619z^4 + 4293z^5 + 247z^6 + z^7)(1 - z)^{-8}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_0 &= 0, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_1 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 - z)^{-2}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_2 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 3z) (1 - z)^{-3}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_3 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 10z + 7z^2) (1 - z)^{-4}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_4 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 25z + 55z^2 + 15z^3) (1 - z)^{-5}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_5 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 56z + 276z^2 + 236z^3 + 31z^4) (1 - z)^{-6}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_6 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 119z + 1134z^2 + 2114z^3 + 889z^4 + 63z^5) (1 - z)^{-7}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_7 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 246z + 4173z^2 + 14428z^3 + 13203z^4 + 3102z^5 + 127z^6) (1 - z)^{-8}, \\ T \frac{\partial}{\partial T} f_8 &= \frac{hc}{kT} \omega_0 z (1 + 501z + 14361z^2 + 83941z^3 + 140571z^4 + 72615z^5 + \\ &\quad + 10315z^6 + 255z^7)(1 - z)^{-9}. \end{aligned}$$

На основании уравнения (II.65) получают следующие выражения для колебательно-вращательных составляющих в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ :

$$\Phi_{\text{кол.вр}}^* = R [\ln q_0 - \ln \sigma - \ln (1 - z) + \ln \alpha], \quad (\text{II. 69})$$

$$S_{\text{кол.вр}} = R \left[ \ln q_0 + 1 - \ln \sigma - \ln (1 - z) - T \frac{\partial}{\partial T} \ln (1 - z) + \ln \alpha + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \alpha \right], \quad (\text{II. 70})$$

где

$$T \frac{\partial}{\partial T} \ln \alpha = \sum_{j=0} A_j T \frac{\partial}{\partial T} f_j + \sum_{j=0} f_j T \frac{\partial}{\partial T} A_j,$$

а выражения для  $T \frac{\partial}{\partial T} A_j$ , которые, так же как для  $A_j$ , имеют сложный общий вид, могут быть получены для каждого конкретного случая.

Следует отметить, что число членов в сумме (II.66) зависит от температуры, для которой ведется расчет, и значений молекулярных постоянных; при высоких температурах члены с  $j = 4-6$  сравнимы по величине с членами при  $j = 0, 1$  и 2. Частными случаями метода Касселя являются метод Годнева [155] ( $k \leq 2$ ,  $j \leq 6$ ) и метод Майера и Гепперт-Майер [285] ( $k \leq 2$ ,  $j \leq 2$ ).

По сравнению с методом Гордона и Барнес рассматриваемый метод имеет то преимущество, что позволяет учитывать в расчетах любое число постоянных ангармоничности и постоянных взаимодействия молекул газа, т. е. использовать более точные уравнения для их колебательной и вращательной энергии. Однако это преимущество, которое должно играть существенную роль в расчетах при высоких температурах, не реализуется в методе Касселя из-за того, что верхний предел в суммах по  $\nu$  принят равным бесконечности. Последнее обстоятельство принципиально обесценивает метод для высокотемпературных расчетов и, в частности, делает нецелесообразным включение в уравнения (II.69) и (II.70) поправок на ограничение числа вращательных уровней при помощи соотношений (II.59) и (II.60). Другим существенным недостатком является большая трудоемкость расчетов величин  $A_j$ ,  $f_j$  и их производных.

**Метод Майера и Гепперт-Майер.** Рассматриваемый метод, являющийся, как это уже отмечалось выше, частным случаем метода Касселя, был впервые предложен в книге Майера и Гепперт-Майер [285]. Этот метод широко применялся в расчетах термодинамических функций газов, опубликованных за последние 10—15 лет в зарубежной литературе.

Метод основан на предположении, что уровни колебательной и вращательной энергии двухатомной молекулы могут быть описаны с достаточной точностью двучленными уравнениями типа  $G(\nu) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2$  и  $F_\nu(J) = [B_e - \alpha_1(\nu + 1/2)] J(J + 1) - D_e J^2(J + 1)^2$ , причем допущено, что постоянные  $\alpha_1$  и  $D_e$  связаны простыми соотношениями со значениями трех других постоянных:  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  и  $B_e$  (см. стр. 54, уравнения (II.38) и (II.36)). В этом случае статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям может быть приведена (при условии, что  $\nu_{\text{max}} = \infty$  и  $J_{\text{max}} = \infty$ ) к виду

$$Q_{\text{кол.вр}}^\infty = \frac{q_0}{\sigma(1 - e^{-u})} \left[ 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + \frac{1}{(e^u - 1)} \beta_1 + \frac{2xu}{(e^u - 1)^2} \right], \quad (\text{II.71})$$

где  $x = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}$ ,  $u = \frac{hc}{kT} \nu$  и  $\nu = \Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e$  — основная частота молекул газа.

На основании соотношения (II.71) уравнения для вычисления колебательно-вращательных составляющих в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  могут быть записаны следующим образом:

$$\Phi_{\text{кол.вр}}^* = R \left[ \ln q_0 - \ln \sigma - \ln (1 - e^{-u}) + \frac{1}{3q_0} + d_0 + \frac{1}{(e^u - 1)} \beta_1 + \frac{2xu}{(e^u - 1)^2} \right], \quad (\text{II.72})$$

$$S_{\text{кол.вр}} = R \left[ \ln q_0 + 1 - \ln \sigma - \ln (1 - e^{-u}) + 2d_0 - T \frac{\partial}{\partial T} \ln (1 - e^{-u}) + \frac{1}{e^u - 1} \beta_1 + \frac{ue^u}{(e^u - 1)^2} \beta_1 + \frac{4xu^2 e^u}{(e^u - 1)^3} \right]. \quad (\text{II.73})$$

Майер и Гепперт-Майер преобразовали соотношения (II.72) и (II.73), разложив в ряд Тейлора экспоненты в трехчлене  $d_0 + \frac{1}{e^u - 1} \beta_1 + \frac{2xu}{(e^u - 1)^2}$ , и, принимая для  $\alpha_1$  и  $D_e$  соотношения (I.36) и (I.38), получили

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left[ \ln q_0 - \ln \sigma - \ln(1 - e^{-u}) + \frac{1}{3q_0} + u^{-1}(2\gamma + 6\gamma^{1/2}x^{1/2} + 2x) + \right. \\ \left. + (3\gamma - 3\gamma^{1/2}x^{1/2} - 2x) + \frac{u}{6}(-3\gamma + 3\gamma^{1/2}x^{1/2} + 5x) - \frac{u^2}{6}x + \frac{u^3}{120}(\gamma - \gamma^{1/2}x^{1/2} + x) + \dots \right], \quad (\text{II.74})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \ln q_0 + 1 - \ln \sigma - \ln(1 - e^{-u}) - T \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - e^{-u}) + u^{-1}(4\gamma + 12\gamma^{1/2}x^{1/2} + 4x) + \right. \\ \left. + (3\gamma - 3\gamma^{1/2}x^{1/2} - 2x) + \frac{u^2}{6}x - \frac{u^3}{60}(\gamma - \gamma^{1/2}x^{1/2} + x) + \dots \right], \quad (\text{II.75})$$

где  $\gamma = \frac{B_e}{\omega_e}$  и, следовательно,  $d_0 = \frac{8\gamma}{u}$  и  $\beta_1 = 6\gamma^{1/2}x^{1/2} - 6\gamma$ .

В этих выражениях величины, стоящие в круглых скобках, являются функциями двух постоянных  $\left(\gamma = \frac{B_e}{\omega_e} \text{ и } x = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}\right)$  и не зависят от температуры. Поэтому эти выражения очень удобны для расчетов таблиц термодинамических функций газов при умеренных температурах (но лишь тогда, когда  $u < 1$ ). Следует отметить, что исключение большого числа членов в сумме (II.66) и ряд дополнительных упрощений, отличающих рассматриваемый метод от метода Касселя, по существу не снижают его точности. Основные погрешности, существенные при высоких температурах, в обоих методах обусловлены тем, что верхние пределы по  $v$  и  $J$  в статистической сумме по состояниям приняты равными бесконечности.

**Пример.** Рассмотрим расчет значений  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$  для основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулярного азота  $N_2$  методом Майера и Гепперт-Майер (уравнения (II.72) — (II.75)) при температурах 5000 и 10 000° К. Согласно значениям молекулярных постоянных этого состояния, приведенным в табл. 92,  $\nu = \omega_e - 2\omega_e x_e = 2329,542$ ;  $\frac{\theta}{T} = \frac{hc}{kT} \nu = \frac{3351,72}{T}$ ;  $x = 0,0063346$ ;  $q_0 = 0,34931 \cdot T$ ;  $\frac{1}{3q_0} = \frac{0,95426}{T}$ ;  $d_0 = 2,11 \cdot 10^{-6} \cdot T$ ;  $\beta_1 = 0,008589$ .

При 5000° К  $\frac{\theta}{T} = 0,670344$ ;  $q_0 = 1746,6$ ;  $\frac{1}{3q_0} = 0,0002$ ;  $d_0 = 0,0106$ . По таблицам значений  $\frac{\Phi_{\text{кол}}^*}{R}$  и  $S_{\text{г. о.}}/R$  для данного значения  $\theta/T$  находим  $\Phi_{\text{г. о.}}^*/R = 0,7165$  и  $S_{\text{г. о.}}/R = 1,4185$ . Подставляя все необходимые величины в уравнения (II.72) и (II.73) и учитывая что для  $N_2$  число симметрии  $\sigma = 2$ , получаем для 5000° К:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (7,4654 - 0,6931 + 0,7165 + 0,0002 + 0,0106 + 0,0090 + 0,0093) = \\ = 14,9400 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (7,4654 + 1 - 0,6931 + 1,4185 + 0,0211 + 0,0090 + 0,0123 + 0,0256) = \\ = 18,3996 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

При 10 000° К  $\theta/T = 0,335172$ ;  $q_0 = 3493,1$ ;  $\frac{1}{3q_0} = 0,0000$ ;  $d_0 = 0,0211$ . Аналогично тому, как это было сделано для 5000° К, находим  $\Phi_{\text{г. о.}}^*/R = 1,2560$  и  $S_{\text{г. о.}}/R = 2,0932$  и окончательно для 10 000° К:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (8,1585 - 0,6931 + 1,2560 + 0,0000 + 0,0211 + 0,0216 + 0,0268) = \\ = 17,4698 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (8,1585 + 1 - 0,6931 + 2,0932 + 0,0422 + 0,0216 + 0,0254 + 0,0630) = \\ = 21,2851 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Если использовать для расчета разложение, предложенное Майером и Гепперт-Майер (уравнения (II.74) и (II.75)), то  $\gamma = 0,0008494$  и для  $5000^\circ \text{ K}$ :

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (7,4654 - 0,6931 + 0,7165 + 0,0002 + 0,0422 - 0,0171 + 0,0040 - 0,0005 + 0,0000) = 14,9394 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (7,4654 + 1 - 0,6931 + 1,4185 + 0,0844 - 0,0171 + 0,0005 - 0,0000) = 18,3972 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а для  $10\,000^\circ \text{ K}$ :

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (8,1585 - 0,6931 + 1,2560 + 0,0000 + 0,0843 - 0,0171 + 0,0020 - 0,0001 + 0,0000) = 17,4690 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (8,1585 + 1 - 0,6931 + 2,0932 + 0,1686 - 0,0171 + 0,0001 - 0,0000) = 21,2840 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

**Метод Броунштейна и Юркова.** Как уже отмечалось, основные недостатки трех рассмотренных выше приближенных методов обусловлены главным образом теми упрощениями, которые были введены в уравнения для расчета  $Q_{\text{кол. вр.}}$  для устранения непосредственного суммирования по уровням колебательной энергии. Эти упрощения не обязательны и могут быть избегнуты, если получить формулы для расчета сумм вида  $\sum_v v^k z^v$  с конечным верхним пределом.

Броунштейн и Юрков [110] предложили новый метод расчета термодинамических функций двухатомных газов, основанный на том, что суммы типа

$$s_k = \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} z^v v^k \quad (\text{II. 76})$$

могут быть вычислены для конечного значения верхнего предела, если применить формулу суммирования по частям (см., например, [300]).

Приняв предложенные ранее Броунштейном (см. стр. 87) уравнения для приближенного ограничения суммирования по  $J$  в статистической сумме по вращательным состояниям, авторы работы [110] получили новый приближенный метод расчета термодинамических функций. Этот метод свободен от недостатков методов Касселя, Гордона и Барнес и Майера и Гепперт-Майер, обусловленных тем, что в последних  $v_{\text{max}}$  принималось равным  $\infty$  или  $1/2x$ , и позволяет использовать в расчетах любые уравнения для энергии колебательных и вращательных уровней молекул газа. Выведенные авторами работы [110] уравнения для колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций двухатомных газов имеют следующий вид:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left[ \ln q_0 - \ln \sigma + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 2,5d_0^2 + \ln \sum_{k=0}^{k=n} a_k s_k - \exp\left(-\frac{hc}{kT} D_0\right) \cdot \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} q_v / q_0 \sum_{k=0}^{k=n} a_k s_k \right], \quad (\text{II.77})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + 2d_0 + 7,5d_0^2 + \ln \sum_{k=0}^{k=n} a_k s_k + \frac{\sum_{k=0}^{k=n+1} b_k s_k}{\sum_{k=0}^{k=n} a_k s_k} - \frac{\exp\left(-\frac{hc}{kT} D_0\right) \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} q_v}{q_0 \sum_{k=0}^{k=n} a_k s_k} \cdot \left( 2 + \frac{hc}{kT} D_0 - \frac{\sum_{k=0}^{k=n+1} b_k s_k}{\sum_{k=0}^{k=n} a_k s_k} \right) \right] \quad (\text{II.78})$$



приближении выражение для  $Q_{\text{кол. вр}}$  может быть записано следующим образом:

$$Q_{\text{кол. вр}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \omega v\right) \cdot \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp\left[-\frac{hc}{kT} BJ(J+1)\right], \quad (\text{II.79})$$

где  $v_{\text{max}}$  и  $J_{\text{max}}$  равны бесконечности. Поскольку статистическая сумма по  $J$  не зависит от  $v$ ,  $Q_{\text{кол. вр}}$  является произведением двух независимых сомножителей — статистической суммы по колебательным состояниям гармонического осциллятора  $Q_{\text{г. о}}$  и статистической суммы по вращательным состояниям жесткого ротатора  $Q_{\text{ж. р}}$ ; соответствующие составляющие в значениях термодинамических функций вычисляются в виде суммы двух независимых слагаемых — составляющих гармонического осциллятора и жесткого ротатора:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = \Phi_{\text{г. о}}^* + \Phi_{\text{ж. р}}^*, \quad (\text{II.80})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = S_{\text{г. о}} + S_{\text{ж. р}}. \quad (\text{II.81})$$

Если в уравнении (II.79) выполнить суммирование по  $v$  и  $J$  с указанными верхними пределами, статистическая сумма жесткого ротатора и гармонического осциллятора в принятых обозначениях имеет вид

$$Q_{\text{кол. вр}}^{\infty} = \frac{q}{\sigma(1-z)}, \quad (\text{II.82})$$

где  $q/\sigma$  — статистическая сумма по состояниям жесткого ротатора и  $1/(1-z)$  — статистическая сумма по состояниям гармонического осциллятора.

Таким образом,

$$\Phi_{\text{ж. р. г. о.}}^* = R [\ln q - \ln \sigma - \ln(1-z)], \quad (\text{II.83})$$

$$S_{\text{ж. р. г. о.}} = R \left[ \ln q + 1 - \ln \sigma - \ln(1-z) - T \frac{\partial}{\partial T} \ln(1-z) \right]. \quad (\text{II.84})$$

Поскольку  $Q_{\text{ж. р.}} = \frac{kT}{hcB}$ , составляющие жесткого ротатора в выражениях термодинамических функций могут быть представлены в виде суммы двух слагаемых: одного — пропорционального  $\ln T$ , а другого — постоянного для данного газа и зависящего только от симметрии молекул газа и их вращательной постоянной (см. § 11) <sup>1</sup>.

Составляющие гармонического осциллятора, равные  $-\ln(1-z)$  и производным от этой величины, зависят только от отношения  $\frac{\theta}{T} = \frac{hc}{kT} \omega$ .

Для нахождения величин  $\Phi_{\text{г. о.}}^*$ ,  $S_{\text{г. о.}}$ , а также  $(H_T - H_0)_{\text{г. о.}}/T$  и  $C_{p_{\text{г. о.}}}$  рядом авторов составлены таблицы значений этих величин как функций от значений  $\theta/T$ . По этим таблицам составляющие гармонического осциллятора могут быть найдены путем простого интерполирования. Вильсон [4291] составил таблицы величин  $\Phi_{\text{г. о.}}^*$ ,  $(H_T - H_0)_{\text{г. о.}}/T$  и т. д. как функции от значений  $\omega/T$ , а в работе Торкингтона [4004] эти величины были представлены в виде функций двух переменных ( $\omega$  и  $T$ ) <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В более строгом приближении  $Q_{\text{ж. р.}} = \frac{kT}{hcB} + \frac{1}{3} + \dots$ , и тогда в уравнении (II.83) появляется дополнительный член  $R \frac{1}{3q}$ , имеющий значение только при низких температурах.

<sup>2</sup> При подготовке настоящего Справочника для вычисления составляющих гармонического осциллятора при расчетах в приближении жесткий ротатор-гармонический осциллятор, а также по методу Гордона и Барнес ( $R \ln Q_{\text{кол}}$  и  $S_{\text{кол}}$  при  $x=0$ ), таблицы значений  $\Phi_{\text{г. о.}}^*/R$ ,  $S_{\text{г. о.}}/R$ ,  $(H_T - H_0)_{\text{г. о.}}/R$ ,  $C_{p_{\text{г. о.}}}/R$  были рассчитаны на электронной счетной машине как функции  $\theta/T$  для  $0,0000 \leq \frac{\theta}{T} \leq 0,1300$  через  $0,0001$ .  $0,1300 \leq \frac{\theta}{T} \leq 1,300$  через  $0,001$ ;  $1,300 \leq \frac{\theta}{T} \leq 7,00$  через  $0,01$  и  $7,00 \leq \frac{\theta}{T} \leq 15,0$  через  $0,1$ . Эти таблицы вместе с другими вспомогательными таблицами будут опубликованы отдельно.

Погрешности результатов расчетов термодинамических функций газов, выполненных в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор, обусловлены пренебрежением отклонениями молекул рассматриваемого газа от принятой модели, а также необходимостью ограничения числа колебательных и вращательных состояний в статистической сумме (II.79). Соответствующие ошибки становятся особенно существенными при высоких температурах, а также в тех случаях, когда молекулы газа имеют небольшие частоты колебаний или большие постоянные ангармоничности. Однако при низких температурах (при больших значениях  $\frac{\theta}{T}$ ) применение этого метода не приводит к значительным ошибкам (см. ниже табл. 9 и 10).

**Пример.** Рассмотрим расчет значений  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$  для основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулярного азота  $N_2$  в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор при  $5000^\circ$  и  $10\,000^\circ$  К. Согласно значениям молекулярных постоянных этого состояния, приведенным в табл. 92,  $\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e = 2344,525$ ;  $\frac{\theta}{T} = \frac{3373,28}{T}$ ;  $q_0 = 0,34931 T$ .

При  $5000^\circ$  К  $\theta/T = 0,67466$ ;  $q_0 = 1746,6$ . По таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора для данного значения  $\theta/T$  находим  $\Phi_{\text{г.о}}^*/R = 0,7120$  и  $S_{\text{г.о}}/R = 1,4123$ . Подставляя все необходимые величины в уравнения (II.83) и (II.84) и учитывая, что для  $N_2$  число симметрии  $\sigma = 2$ , получаем для  $5000^\circ$  К:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (7,4654 - 0,6931 + 0,7120) = 14,8733 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (7,4654 + 1 - 0,6931 + 1,4123) = 18,2522 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

При  $10\,000^\circ$  К  $\theta/T = 0,337328$ ;  $q_0 = 3493,1$ . Аналогично тому, как это было сделано для  $5000^\circ$  К, находим  $\Phi_{\text{г.о}}^*/R = 1,2506$  и  $S_{\text{г.о}}/R = 2,0914$  и окончательно получаем для  $10\,000^\circ$  К:

$$\Phi_{\text{г.о}}^* = 1,98726 (8,1585 - 0,6931 + 1,2506) = 17,3210 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (8,1585 + 1 - 0,6931 + 2,0914) = 20,9791 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

## § 9. УЧЕТ МУЛЬТИПЛЕТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ В ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДАХ РАСЧЕТА<sup>1</sup>

В предыдущем параграфе при выводе соотношений для расчетов термодинамических функций предполагалось, что молекулы рассматриваемых газов находятся в электронном состоянии  $^1\Sigma$ , т. е. квантовые числа  $\Lambda$  и  $S$  равны нулю и, следовательно, полный момент количества движения молекулы равен моменту количества движения ее ядер. При  $\Lambda \neq 0$  и  $S \neq 0$  общее число и относительное расположение уровней вращательной энергии двухатомной молекулы, а также вид соотношений, описывающих энергию этих уровней, существенно зависят от значений  $\Lambda$  и  $S$  и характера взаимодействия моментов количества движения.

Выше (см. стр. 39) отмечалось, что при  $S > 0$  каждый вращательный уровень, соответствующий данному значению  $J$ , расщепляется на  $2S + 1$  компоненту, а при  $\Lambda > 0$  происходит дополнительное расщепление каждого компонента (так называемое  $\Lambda$ -удвоение). При расчетах термодинамических функций газов расщепление уровней вращательной энергии молекулы может быть приближенно учтено введением соответствующих статистических весов в выражения для статистических сумм и их производных по температуре. Эти статистические веса равны  $2S + 1$  при  $\Lambda = 0$  и  $2(2S + 1)$  при  $\Lambda > 0$ . Введение статистических весов в выражение для  $Q_{\text{кол. вр}}$  приводит к появлению дополнительных слагаемых  $R \ln(2S + 1)$  или  $R \ln 2(2S + 1)$  в формулах для расчета  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . Значения статистических весов для приближенного учета мультиплетности электронных состояний различного типа приведены в табл. 7.

<sup>1</sup> В настоящем Справочнике мультиплетными электронными состояниями называются состояния с  $S > 0$  или  $\Lambda > 0$ .

Таблица 7

Статистические веса различных электронных состояний двухатомных молекул

| Тип состояния      | $^1\Sigma$ | $^2\Sigma$ | $^3\Sigma$ | $^1\Pi$ | $^2\Pi$ | $^3\Pi$ | $^1\Delta$ | $^2\Delta$ |
|--------------------|------------|------------|------------|---------|---------|---------|------------|------------|
| Статистический вес | 1          | 2          | 3          | 2       | 4       | 6       | 2          | 4          |

Однако учет расщепления уровней вращательной энергии молекул в мультиплетных электронных состояниях при помощи статистических весов в ряде случаев является грубым приближением, поскольку энергии отдельных компонентов уровня с данным значением квантового числа  $J$  могут существенно отличаться друг от друга (особенно в состояниях, близких к случаю Гунда  $a$ ), ряд нижних уровней в отдельных подсостояниях отсутствует, а квантовое число  $J$  при нецелочисленных значениях квантового числа  $S$  принимает только полуцелые значения. Поэтому при расчетах термодинамических функций газов необходимо учитывать особенности в расположении уровней энергии, характерные для электронных состояний молекул данного типа <sup>1</sup>.

В тех случаях, когда статистические суммы по колебательным и вращательным состояниям вычисляются методом непосредственного суммирования по уровням энергии (см. стр. 80), схема расчета не зависит от типа электронного состояния. Единственное изменение сводится к тому, что энергия вращательных уровней, если она не задана численными значениями, полученными из экспериментальных данных, должна вычисляться не по уравнению (I.15), а по соотношениям (I.21)—(I.26), в зависимости от типа электронного состояния и характера взаимодействия отдельных моментов количества движения.

В то же время при расчетах термодинамических функций газов приближенными методами (например, по методу Гордона и Барнес или Касселя) вид уравнений, связывающих величины  $Q_{\text{кол. вр.}}$ ,  $\Phi_{\text{кол. вр.}}^*$ ,  $S_{\text{кол. вр.}}$  и т. д. со значениями молекулярных постоянных, существенно зависит как от типа электронного состояния, так и от характера взаимодействия отдельных моментов движения.

В ряде работ были получены уравнения для расчета приближенными методами термодинамических функций отдельных конкретных газов с учетом расщепления уровней в мультиплетных состояниях. Так, Витмер [4301] и Гордон и Барнес [1814] вывели соотношения для расчета термодинамических функций NO (состояние  $^2\Pi_r$ , случай Гунда  $a$ ), Хар и Фридман [1910] — уравнения для расчета функций OH (состояние  $^2\Pi_i$ , связь промежуточная между случаями Гунда  $a$  и  $b$ ). В работах Гордона и Барнес [1814] и Вулли [4324] были получены уравнения для расчета термодинамических функций O<sub>2</sub> (состояние  $^3\Sigma$ , случай Гунда  $b$ ). В работе [1814] эти уравнения были получены на основании соотношений Крамера для энергии вращательных уровней этой молекулы, в работе [4324] — на основании уравнений Шлаппа (см. стр. 50). Наконец, в работе Гордона [1808] были выведены уравнения для расчета термодинамических функций газов, молекулы которых находятся в состоянии  $^3\Pi$ ; вывод был выполнен на примере молекулы C<sub>2</sub>.

В наиболее общем виде вопрос о расчетах термодинамических функций газов, молекулы которых находятся в мультиплетных состояниях, был рассмотрен при подготовке настоящего Справочника в работах Юнгмана [472], Хачкурузова и Броунштейна [445, 446] и Броунштейна и Юркова [109] (см. также обзор [107]). В этих работах были получены соотношения, позволяющие вычислять колебательно-вращательные составляющие термодинамических функций двухатомных газов, молекулы которых находятся в четырех наиболее

<sup>1</sup> Чем ниже температура, для которой проводится расчет термодинамических функций, и чем больше расщепление компонентов уровней с данным значением  $J$ , тем больше отличаются составляющие, учитывающие расщепление вращательных уровней мультиплетных электронных состояний, от величин, вычисленных по статистическим весам, приведенным в табл. 7. Следует отметить, что, поскольку величина расщепления уровней из-за  $\Delta$ -удвоения всегда очень мала, этот эффект во всех случаях может учитываться статистическим весом 2.

часто встречающихся мультиплетных электронных состояниях:  ${}^2\Sigma$ ,  ${}^3\Sigma$ ,  ${}^2\Pi$  и  ${}^3\Pi$ <sup>1</sup>. Поскольку в настоящем Справочнике в качестве основного метода расчета принят метод Гордона и Барнес, соответствующие уравнения были получены для этого метода, причем для состояний  ${}^2\Pi$  и  ${}^3\Pi$  были получены уравнения, справедливые для нормальных и обращенных состояний, соответствующих случаям Гунда *a* и *b*, а также случаю, промежуточному между ними<sup>2</sup>. Ниже приводятся соотношения, полученные в этих работах<sup>3</sup>.

**${}^2\Sigma$ -состояние.** Выражение для  $Q_{\text{кол. вр}}$  молекул, находящихся в  ${}^2\Sigma$ -состоянии, было получено Юнгманом [472] на основании уравнений для вращательной энергии, выведенных Малликеном [2977] (см. уравнение (I.23)):

$$Q_{\text{кол. вр}} = 2q_0 \left( 1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 \right) \left( 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0 + f_0 \right) \cdot Q_{\text{кол.}} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\gamma}{B_0} \right)^2 \frac{1}{q_0} \right] \cdot \frac{1}{\sigma}. \quad (\text{II.85})$$

Соответствующие уравнения для расчета  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$  могут быть получены из (II.85):

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + \frac{1}{3q_0} + \ln q_0 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 - \ln \sigma + \ln 2 + \frac{1}{8} \left( \frac{\gamma}{B_0} \right)^2 \frac{1}{q_0} \right], \quad (\text{II.86})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + \ln q_0 + 1 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 - \ln \sigma + \ln 2 \right], \quad (\text{II.87})$$

где  $\gamma$  — постоянная мультиплетного расщепления.

Постоянная  $\gamma$  обычно очень мала и имеет величину порядка долей  $\text{см}^{-1}$ . В случае HgH, для которого  $\gamma$  имеет наибольшее значение ( $2,15 \text{ см}^{-1}$ ), величина  $\frac{1}{8} \left( \frac{\gamma}{B_0} \right)^2 \frac{1}{q_0}$  равна 0,0052 и 0,00015 для  $T = 298,15$  и  $1000^\circ \text{ К}$  соответственно. Таким образом, при этих температурах разница между составляющей мультиплетного расщепления и величиной  $R \ln 2$  составляет 0,0103 и 0,0003. Для других газов эти расхождения еще меньше, и, следовательно, мультиплетность  ${}^2\Sigma$ -состояний при расчетах термодинамических функций при температурах выше комнатной может быть достаточно точно учтена слагаемым  $R \ln 2$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ .

**${}^3\Sigma$ -состояние.** Формулы для вычисления термодинамических функций идеальных газов, молекулы которых находятся в состоянии  ${}^3\Sigma$ , получены Юнгманом [472] на основании уравнений Шлаппа для вращательной энергии (см. стр. 50, уравнения (I.24)):

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 + \frac{1}{3q_0} - \ln \sigma + \ln 3 + \frac{hc}{kT} F_0(K_{\text{min}}) + \left( \frac{2}{3} \lambda - \mu \right) \frac{hc}{kT} \right], \quad (\text{II.88})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 - \ln \sigma + \ln 3 \right]. \quad (\text{II.89})$$

**${}^2\Pi$ -состояние.** Формулы для расчета термодинамических функций газов, молекулы которых имеют  ${}^2\Pi$ -состояние, получены Хачкурузовым и Броунштейном [445] на основании

<sup>1</sup> Расщепление вращательных уровней в состоянии  ${}^1\Pi$ , обусловленное  $\Lambda$ -удвоением, во всех случаях может быть учтено с достаточной точностью статистическим весом 2.

<sup>2</sup> В 1961 г. Папоушек получил формулы для расчета  $Q_{\text{в. вр}}$  молекул, находящихся в состояниях  ${}^3\Pi$  [3183a] и  ${}^2\Pi$  [3183b]. Эти формулы эквивалентны полученным ранее в работах [109, 445, 446].

<sup>3</sup> Приведенные ниже соотношения получены в предположении  $J_{\text{max}} = \infty$ ; в случае необходимости в эти уравнения могут быть внесены поправки, учитывающие ограничение числа вращательных уровней при помощи соотношений (II.59) и (II.60).

уравнений Хилла и Ван Флека (I.25) для вращательной энергии. Окончательные выражения для термодинамических функций могут быть записаны в виде

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^{*(r)} = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 - \ln \sigma + \ln 4 + \ln z_0 - \frac{hc}{kT} K_0^{(r)} \right] \quad (\text{II.90})$$

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^{*(i)} = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 - \ln \sigma + \ln 4 + \ln z_0 - \frac{hc}{kT} K_0^{(i)} \right] \quad (\text{II.91})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 - \ln \sigma + \ln 4 + s_0 \right], \quad (\text{II.92})$$

где значок  $(r)$  соответствует регулярному (нормальному) состоянию, значок  $(i)$  — обращенному,

$$\frac{hc}{kT} K_0^{(r)} = \frac{2}{q_0} \left( \frac{A}{4B} - 1 \right), \quad (\text{II.93})$$

$$\frac{hc}{kT} K_0^{(i)} = \frac{2}{q_0} \left[ \sqrt{1 - \frac{A}{B} \left( 1 - \frac{A}{4B} \right)} - 2 \right]; \quad (\text{II.94})$$

$z_0$  и  $s_0$  вычисляются по формулам

$$z_0 = z_0^* - \frac{1}{q_0} \exp \left( - \frac{hc}{kT} \cdot \frac{A}{2} \right), \quad (\text{II.95})$$

$$s_0 = \ln z_0 + T \frac{\partial}{\partial T} \ln z_0 = \ln z_0 + \frac{1}{z_0} \left[ T \frac{\partial}{\partial T} z_0^* + \frac{1}{q_0} \left( 1 - \frac{hc}{kT} \cdot \frac{A}{2} \right) \exp \left( - \frac{hc}{kT} \cdot \frac{A}{2} \right) \right], \quad (\text{II.96})$$

а  $z_0^*$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} z_0^*$  — по формулам

$$z_0^* = \sum_{n=0}^{\infty} f_n M_n, \quad (\text{II.97})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} z_0^* = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \mu_n - m M_n \Phi_n. \quad (\text{II.98})$$

Величины  $f_n$  и  $\Phi_n$  для  $n \leq 4$ , входящие в формулы (II.97), (II.98), находятся по таблицам, составленным Хачкурузовым и Броунштейном, как функции аргумента

$$m = \frac{\sqrt{-\frac{A}{B_0} \left( 1 - \frac{A}{4B_0} \right)}}{q_0}, \quad (\text{II.99})$$

а  $\mu_n$  и  $M_n$  даются следующими выражениями:

$$\mu_0 = \frac{1}{6q_0} + d_0 + 6d_0^2, \mu_1 = 3\gamma (d_0 + \dots), \mu_2 = 6\gamma^2 (d_0 + \dots), \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \dots = 0,$$

$$M_0 = -\frac{1}{6q_0} + 1 + d_0 + 3d_0^2 + f_0, M_1 = \gamma (1 + 3d_0 + 15d_0^2), M_2 = \gamma^2 (1 + 6d_0 + 45d_0^2),$$

$$M_3 = 3\gamma^2 (1 + 10d_0 + 105d_0^2), M_4 = 6\gamma^2 (1 + 15d_0 + 210d_0^2),$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2 \sqrt{-\frac{A}{B_0} \left( 1 - \frac{A}{4B_0} \right)}}.$$

В работе Хачкурузова и Броунштейна [446] были рассмотрены различные частные случаи общих формул (II.90) — (II.92), позволяющие существенно упростить расчеты термодинамических функций. Так, для случая Гунда  $a$  вместо (II.90) — (II.92) получено:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^{*(r)} = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 + \ln 4 + \frac{5}{6q_0} + \ln \Delta^{(r)} \right], \quad (\text{II.100})$$

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^{*(i)} = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 + \ln 4 + \ln \Delta^{(i)} \right], \quad (\text{II.101})$$

$$S_{\text{кол. вр}}^{(r)} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 + \ln 4 + s_{\Delta}^{(r)} \right], \quad (\text{II.102})$$

$$S_{\text{кол. вр}}^{(i)} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 + \ln 4 + s_{\Delta}^{(i)} \right], \quad (\text{II.103})$$

где

$$\Delta^{(r)} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{B_0}{A} + \left( 1 - \frac{B_0}{A} \right) \exp \left( -\frac{hc}{kT} A \right) \right],$$

$$\Delta^{(i)} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{B_0}{|A|} - \frac{2}{q_0} + \left( 1 - \frac{B_0}{|A|} + \frac{2}{q_0} \right) \exp \left( -\frac{hc}{kT} |A| \right) \right],$$

$$s_{\Delta}^{(r)} = \ln \Delta^{(r)} + \frac{1}{\Delta^{(r)}} \cdot T \frac{\partial \Delta^{(r)}}{\partial T},$$

$$T \frac{\partial \Delta^{(r)}}{\partial T} = \frac{1}{2} \cdot \frac{hc}{kT} (A - B_0) \exp \left( -\frac{hc}{kT} A \right),$$

$$s_{\Delta}^{(i)} = \ln \Delta^{(i)} + \frac{1}{\Delta^{(i)}} \cdot T \frac{\partial \Delta^{(i)}}{\partial T},$$

$$T \frac{\partial \Delta^{(i)}}{\partial T} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{2} \left[ \frac{hc}{kT} (|A| - B_0) - \frac{2}{q_0} \left( 1 - \frac{hc}{kT} |A| \right) \right] \exp \left( -\frac{hc}{kT} |A| \right);$$

для случая Гунда  $b$  получены выражения:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^{*(r)} = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 + \ln 4 + \frac{4}{3q_0} - \frac{A}{2B_0q_0} \right], \quad (\text{II.104})$$

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^{*(i)} = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 + \ln 4 - \frac{2}{3q_0} + \frac{1}{q_0} \left( 4 - \sqrt{4 + \frac{A^2}{4B_0^2} - \frac{A}{B_0}} \right) \right], \quad (\text{II.105})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 + \ln 4 \right]. \quad (\text{II.106})$$

<sup>3</sup>П-состояние. Формулы для расчета значений термодинамических функций газов, молекулы которых находятся в состоянии <sup>3</sup>П, были получены Броунштейном и Юрковым [109] на основании уравнений Будо для вращательной энергии (1.26). В работе [109] получены

соотношения для случаев связи, соответствующих случаям Гунда  $a$ ,  $b$  и промежуточному между ними. Ниже приводятся соотношения для случаев связи Гунда  $a$  и  $b$ .

Для случая связи Гунда  $a$  эти соотношения имеют вид

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + \frac{hc}{kT} E_0 + \ln 6 + \ln c_1 + \frac{a_1}{q_0} + \frac{4}{c_1} \cdot \frac{B_0}{|A|} \text{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) \right], \quad (\text{II.107})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + \ln 6 + \ln c_1 - \frac{2}{c_1} \frac{hc}{kT} |A| \text{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) + \frac{1}{q_0} \left( T \frac{\partial a_1}{\partial T} - a_1 \right) \right], \quad (\text{II.108})$$

где

$$c_1 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \text{ch} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right),$$

$$a_1 = b_1 - \Sigma',$$

$$b_1 = \frac{1}{3} - \frac{4}{9c_1} \left[ 1 - \text{ch} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) + 3 \frac{A}{|A|} \text{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) \right],$$

$$T \frac{\partial a_1}{\partial T} = T \frac{\partial b_1}{\partial T} - \frac{1}{3c_1} \left[ T \frac{\partial \Sigma'}{\partial T} + \frac{2}{3c_1} \frac{hc}{kT} |A| \text{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) \Sigma' \right],$$

$$T \frac{\partial b_1}{\partial T} = - \frac{2}{3c_1} \frac{hc}{kT} |A| \left[ (1 - b_1) \text{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) - 2 \frac{A}{|A|} \text{ch} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) \right],$$

$$\Sigma' = 1 + \exp \left( \mp \frac{V y_1}{q_0} \right) + 3 \exp \left( \frac{V y_1 - 8}{q_0} \right),$$

$$T \frac{\partial \Sigma'}{\partial T} = \pm \frac{V y_1}{q_0} \exp \left( \mp \frac{V y_1}{q_0} \right) \pm 3 \frac{V y_1 - 8}{q_0} \exp \left( \frac{V y_1 - 8}{q_0} \right),$$

$$y_1 = Y(Y - 4) + \frac{4}{3}, \quad Y = \frac{A}{B}.$$

В выражениях для  $\Sigma'$  и  $T \frac{\partial \Sigma'}{\partial T}$  верхние знаки соответствуют регулярным состояниям, а нижние — обращенным.

Для случая связи Гунда  $b$  соотношения имеют вид

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left[ \ln Q_{\text{г. о}} + \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + \frac{hc}{kT} E_0 + \ln 6 \right], \quad (\text{II.109})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left[ \frac{S_{\text{г. о}}}{R} + \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + \ln 6 \right]. \quad (\text{II.110})$$

Величина  $E_0$ , входящая в соотношения (II.107) и (II.109), для регулярного состояния равна

$$E_0 = -B_0 \left( \sqrt{Y^2 - 4Y + 4/3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{Y^2 - Y - 4/9}{Y^2 - 4Y + 4/3} \right), \quad (\text{II.111})$$

а для обращенного состояния

$$E_0 = -B_0 \left( \sqrt{Y^2 - 4Y + 7/3} + \frac{2}{3} \frac{Y^2 - Y - 11/9}{Y^2 - 4Y + 7/3} - 6 \right). \quad (\text{II.112})$$

Рассмотрим расчет термодинамических функций двухатомных газов, молекулы которых имеют мультиплетные электронные состояния, на примере расчета значений  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$

СCl при  $T = 3000^\circ \text{K}$ . Поскольку основное состояние СCl относится к типу  ${}^2\Pi_r$  и величина  $A/B \approx 195$  (случай Гунда  $a$ ), расчет может быть выполнен по формулам (II.100) и (II.102). Согласно значениям молекулярных постоянных СCl в основном состоянии, приведенным в таблице 176<sup>1</sup>,  $\theta/T = 1256,93/T$ ;  $x = 0,0080128$ ;  $q_0 = 1,00264 \cdot T$ ;  $d_0 = 5,47 \cdot 10^{-6} T$ ;  $\beta_1 = 9,697 \cdot 10^{-3}$ ;  $\beta_2 = 9,40 \cdot 10^{-5}$  и  $\frac{5}{6q_0} = 0,83114/T$ . При  $3000^\circ \text{K}$   $\theta/T = 0,418977$ ;  $q_0 = 3007,92$ ;  $d_0 = 0,0164$ ;  $\frac{5}{6q_0} = 0,0003$ . Значения  $\Phi_{г.о}^*/R = 1,0722$  и  $S_{г.о}/R = 1,8772$  находятся как функции  $\theta/T$  по таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора, значения  $\Delta \ln Q_{\text{кол}} = 0,0424$ ;  $\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} = 0,0922$ ;  $\bar{v} = 2,156$ ;  $\bar{v}^2 = 12,36$ ;  $\bar{s} = 5,066$  и  $\bar{s}^2 = 44,32$  как функции  $\theta/T$  и  $x$  по таблицам соответствующих величин (см. примечание на стр. 86). На основании значений  $B_0 = 0,6956$  и  $A = 134,92$ , приведенных в таблице 176,  $\Delta = 0,96888$  и  $\frac{1}{\Delta} T \frac{\partial \Delta}{\partial T} = 0,0311$ , откуда  $\ln \Delta = -0,0316$  и  $S_\Delta = -0,0005$ . Окончательно для  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  при  $3000^\circ \text{K}$  по соотношениям (II.100) и (II.102) имеем:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{кол.вр}}^* &= 1,98726 (1,0722 + 0,0424 + 8,0090 - 0,0000 + 0,0209 + 0,0012 + \\ &+ 0,0164 + 0,0007 + 0,0000 + 1,3863 + 0,0003 - 0,0316) = 20,9010 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \\ S_{\text{кол.вр}} &= 1,98726 (1,8772 + 0,0922 + 8,0090 + 1,0000 - 0,0000 + 0,0491 + \\ &+ 0,0042 + 0,0328 + 0,0020 + 0,0000 + 1,3863 - 0,0005) = 24,7460 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

Таблица 8

Сравнение результатов расчетов разными методами величин  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  для газов, молекулы которых имеют мультиплетные состояния

| Газ                       | O <sub>2</sub>                                   |         | NO                            |         | OH                            |         |
|---------------------------|--|---------|-------------------------------|---------|-------------------------------|---------|
| Тип состояния             | X <sup>3</sup> Σ                                 |         | X <sup>2</sup> Π <sub>r</sub> |         | X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub> |         |
| T°, K                     | 298,15   | 1000    | 298,15                        | 1000    | 298,15                        | 1000    |
| Метод                     | Φ <sub>кол.вр</sub> <sup>*</sup> , кал/моль·град |         |                               |         |                               |         |
| Непосредств. суммирование | 10,6894  | 13,3249 | 11,8144                       | 14,6825 | 7,3554                        | 9,9052  |
| Гордона и Барнес          | 10,6940  | 13,3248 | 11,8143                       | 14,6823 | 7,3586                        | 9,9051  |
| » » (со стат. весом)      | 10,6915  | 13,3242 | 12,3027                       | 14,8458 | 7,6164                        | 9,9890  |
| Метод                     | S <sub>кол.вр</sub> , кал/моль·град              |         |                               |         |                               |         |
| Непосредств. суммирование | 12,6798  | 15,8580 | 14,2045                       | 17,2181 | 9,4537                        | 12,0441 |
| Гордона и Барнес          | 12,6835  | 15,8583 | 14,2041                       | 17,2180 | 9,4560                        | 12,0442 |
| » » (со стат. весом)      | 12,6835  | 15,8583 | 14,2878                       | 17,2258 | 9,5047                        | 12,0219 |

В табл. 8 приведены результаты расчетов термодинамических функций некоторых газов методом непосредственного суммирования, по методу Гордона и Барнес с использованием приведенных выше приближенных соотношений, а также по методу Гордона и Барнес с учетом мультиплетности состояний при помощи статистических весов (см. табл. 7). Из таблицы видно, что во всех случаях методы непосредственного суммирования и Гордона и Барнес дают практически полное совпадение результатов расчетов.

Следует отметить, что соотношения (II.85)—(II.112) могут быть использованы при расчетах термодинамических функций двухатомных газов любым приближенным методом,

<sup>1</sup> Расчет проводился по «эффективным» значениям постоянных молекулы СCl<sup>35,457</sup> (см. стр. 128).

в том числе методами Касселя, Майера и Гепперт-Майер, а также в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Для этого в уравнениях (II.85)—(II.112) достаточно опустить соответствующие члены и изменить метод расчета колебательной составляющей (см. ниже, стр. 109).

В заключение параграфа следует указать, что при расчетах в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор для высоких температур (в общем выше  $1000^\circ \text{K}$ ) мультиплетность вращательных уровней может учитываться введением статистических весов, приведенных в табл. 7, поскольку погрешности, обусловленные пренебрежением ангармоничностью колебаний, существенно выше. Однако при расчетах для температур порядка  $500^\circ \text{K}$  и ниже, когда ангармоничность колебаний, центробежное растяжение, а также взаимодействие колебания и вращения молекул практически не влияют на термодинамические функции двухатомных газов, учет расщепления уровней при помощи статистических весов приводит к большим ошибкам, особенно в значениях  $\Phi_T^*$  (см. табл. 8). Поэтому, если известны или могут быть оценены постоянные расщепления, при низких температурах расчеты в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор следует проводить с учетом расщепления уровней вращательной энергии в мультиплетных электронных состояниях. Соответствующие вычисления могут быть выполнены по соотношениям (II.85)—(II.112), принимая в них

$$\beta_1 = \beta_2 = d_0 = f_0 = 0 \text{ и } \ln Q_{\text{кол}} = \ln Q_{\text{Г.о.}}, \quad S_{\text{кол}} / R = \frac{S_{\text{Г.о.}}}{R}.$$

#### § 10. УЧЕТ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ В ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДАХ РАСЧЕТА

Выше при рассмотрении приближенных методов расчета термодинамических функций двухатомных газов предполагалось, что вкладом возбужденных электронных состояний молекул можно пренебречь. Рассмотрим, как должны быть уточнены методы в тех случаях, когда это предположение не выполняется, что, как правило, всегда имеет место при высоких температурах.

При расчетах термодинамических функций газа по методу Джиока—Оверстрита значения  $Q_{\text{кол. вр}}$  для каждого электронного состояния могут быть найдены независимо, так же как в тех случаях, когда они вычисляются непосредственным суммированием. Таким образом,  $Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вн}}$  находятся как суммы

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.113})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вн}} = \sum_i \left[ T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} + \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)} Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} \right] \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.114})$$

где суммирование ведется по всем электронным состояниям, учитываемым в расчете.

При расчетах термодинамических функций газов другими приближенными методами (например, методом Гордона и Барнес или Касселя) величины  $Q_{\text{кол. вр}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}$  вообще не вычисляются, так как колебательно-вращательные составляющие термодинамических функций вычисляются непосредственно по значениям молекулярных постоянных. В работе Гурвича и Коробова [175] было показано, что это не является принципиальным препятствием для вычисления величин  $Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вн}}$  непосредственным суммированием по электронным состояниям.

Соотношения (II.113), (II.114) могут быть записаны в виде

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i \exp\left(M_i - \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.115})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вн}} = \sum_i \left(N_i - M_i + \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right) \exp\left(M_i - \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.116})$$

где

$$M_i = \ln Q_{\text{кол. вр}}^{(i)}, \quad (\text{II.117})$$

$$N_i = \ln Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол. вр}}^{(i)}. \quad (\text{II.118})$$

Значения  $M_i$  и  $N_i$  могут быть вычислены по постоянным молекул газа в  $i$ -м электронном состоянии любым приближенным методом, например по уравнениям (II.52) и (II.53). Вычисление значений  $Q_{\text{вр}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вр}}$  по соотношениям (II.115) и (II.116) с использованием приближенных методов, рассмотренных в § 8 и 9, для определения величин  $M_i$  и  $N_i$  имеет то преимущество, что позволяет учитывать в расчете термодинамических функций любое число электронных состояний молекул газа, не прибегая к непосредственному суммированию по  $\nu$  и  $J$  для вычисления статистических сумм по колебательным и вращательным состояниям.

Точность значений  $Q_{\text{вр}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вр}}$ , вычисляемых по уравнениям (II.115) — (II.116), зависит от метода расчета величин  $M_i$  и  $N_i$ , т. е. колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций. В работе [175] в качестве такого метода был применен метод Гордона и Барнес.

Очевидно, что при расчете величин  $M_i$  и  $N_i$  по соотношениям (II.117), (II.118) в тех случаях, когда это необходимо, т. е. при высоких температурах, должны вводиться поправки для ограничения числа вращательных уровней молекул в каждом электронном состоянии. Если одно или несколько электронных состояний молекулы являются мультиплетными состояниями, значения  $M_i$  и  $N_i$  для основного состояния и состояний с низкими энергиями возбуждения могут вычисляться по уравнениям (II.85) — (II.112), а для мультиплетных состояний с большими энергиями возбуждения слагаемые в суммах (II.115), (II.116) должны быть умножены на статистические веса этих состояний  $p_i$  в соответствии с табл. 7.

В тех случаях, когда число молекул газа в возбужденных электронных состояниях невелико по сравнению с основным электронным состоянием (т. е. когда  $\nu_{00}^{(i)}/T$  достаточно велико), учет возбужденных состояний может быть выполнен более простыми методами.

Если предположить, что колебательные и вращательные постоянные молекул газа одинаковы в основном и возбужденных электронных состояниях<sup>1</sup>, то выражение для  $Q_{\text{вр}}$  может быть записано в виде

$$Q_{\text{вр}} = \sum_i Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right) = Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} \left[1 + \sum_{i=A, \dots} \frac{p_i}{p_X} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right)\right], \quad (\text{II.119})$$

где  $Q_{\text{кол. вр}}^{(X)}$  — статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям основного электронного состояния молекул газа,  $p_i$  — статистический вес, приближенно учитывающий мультиплетность  $i$ -го состояния. Тогда

$$\Phi_T^* = \Phi_{\text{пост}}^* + (\Phi_{\text{кол. вр}}^*)_X + R \ln(1 + \delta) = (\Phi_T^*)_X + \Delta\Phi_{\text{эл}}^*, \quad (\text{II.120})$$

$$S_T^\circ = S_{\text{пост}}^\circ + (S_{\text{кол. вр}}^\circ)_X + R \left[ \ln(1 + \delta) + \frac{1}{1 + \delta} T \frac{\partial \delta}{\partial T} \right] = (S_T^\circ)_X + \Delta S_{\text{эл}}, \quad (\text{II.121})$$

где

$$\delta = \sum_{i=A, \dots} \frac{p_i}{p_X} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.122})$$

$$T \frac{\partial \delta}{\partial T} = \sum_{i=A, \dots} \frac{p_i}{p_X} \cdot \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.123})$$

<sup>1</sup> Это предположение в ряде случаев достаточно хорошо выполняется.

$(\Phi_{\text{кол. вр}}^*)_X$ ,  $(S_{\text{кол. вр}})_X$  — колебательно-вращательные составляющие термодинамических функций газа, вычисленные любым методом без учета возбужденных состояний его молекул,  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  — поправки, учитывающие существование молекул газа в возбужденных электронных состояниях.

Поправки на возбужденные электронные состояния  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$ , вычисляемые по уравнениям (II.120), (II.121), могут быть уточнены, если учесть различие в частотах колебаний  $\omega_0$  и вращательных постоянных  $B_0$  молекул газа в разных электронных состояниях. Записав в соответствии с уравнением (II.82)

$$Q_{\text{ж.п.г.о}}^{(i)} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{kT}{hcB_0^{(i)}} \cdot \frac{1}{1-z_i} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.124})$$

получаем выражение для поправок, учитывающих существование возбужденных электронных состояний (см. [175]):

$$\delta' = \sum_{i=A, \dots} \frac{p_i}{p_X} \cdot \frac{(1-z_X)}{(1-z_i)} \cdot \frac{B_0^{(X)}}{B_0^{(i)}} \exp\left(\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.125})$$

$$\Delta\Phi_{\text{эл}}^* = R \ln(1 + \delta'), \quad (\text{II.126})$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{эл}} = R \left\{ \ln(1 + \delta') + \sum_{i=A, \dots} \left[ \frac{(H_T - H_0)_{\text{г.о}}^{(i)}}{RT} - \frac{(H_T - H_0)_{\text{г.о}}^{(X)}}{RT} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)} \right] \cdot \frac{p_i}{p_X} \cdot \frac{(1-z_X)}{(1-z_i)} \cdot \frac{B_0^{(X)}}{B_0^{(i)}} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right) \right\}, \quad (\text{II.127}) \end{aligned}$$

где  $\frac{(H_T - H_0)_{\text{г.о}}}{RT} = T \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - z_i)$  могут быть найдены по таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора<sup>1</sup>.

Три рассмотренных метода учета возбужденных электронных состояний молекул газа при расчетах термодинамических функций газов приближенными методами имеют различную точность. В работе [175] были изучены условия, в которых применение каждого метода наиболее целесообразно. Поскольку вклад каждого электронного состояния в статистическую сумму по внутримолекулярным состояниям пропорционален  $\exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right)$ , в работе [175] было принято, что необходимая точность вычисления составляющих данного состояния определяется величиной  $\nu_{00}^{(i)}/T$ . При  $\nu_{00}^{(i)}/T > 8,0$  и проведении расчетов с точностью  $0,001 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  возбужденные состояния двухатомных молекул могут вообще не приниматься во внимание при вычислениях термодинамических функций газов<sup>2</sup>.

При  $8,0 \geq \frac{\nu_{00}^{(i)}}{T} \geq 4,5$  возбужденные состояния могут учитываться по соотношениям (II.120), (II.121), т.е. пренебрегая различием постоянных молекул в  $i$ -м и основном электронных состояниях. При  $\nu_{00}^{(i)}/T < 4,5$  необходимо применение методов, учитывающих различие постоянных молекул газа в основном и возбужденном состояниях; для  $\nu_{00}^{(i)}/T > 3,5$  доста-

<sup>1</sup> Недавно в работе [714] вместо соотношения (II.125) было принято

$$\delta' = \sum_{i=A, \dots} \frac{p_i}{p_X} \frac{\omega_0^{(X)}}{\omega_0^{(i)}} \cdot \frac{B_0^{(X)}}{B_0^{(i)}} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right).$$

Это выражение может быть получено из (II.125), если в последнем разложить в ряды Тейлора величины  $z_i$  и  $z_X$  и оборвать ряды на членах с  $\frac{hc}{kT} \omega_0$ . Очевидно, что такое разложение справедливо только при  $\frac{hc}{kT} \omega_0 \ll 1$ .

<sup>2</sup> Здесь и дальше  $\nu_{00}^{(i)}$  выражено в  $\text{см}^{-1}$ ,  $T$  — в  $^\circ\text{К}$ .

точная точность достигается при помощи расчетов по соотношениям (II.126) — (II.127), однако для  $\nu_{00}^{(i)}/T \ll 3,5$  необходимо применение уравнений (II.115) и (II.116). Следует отметить, что величины, вычисленные по последним уравнениям, фактически не уступают по точности результатам расчетов методом непосредственного суммирования до тех пор, пока оправдано применение приближенного метода вычисления величин  $\ln Q_{\text{кол. вр}}$  и  $T \frac{\partial \ln Q_{\text{кол. вр}}}{\partial T}$ .

В тех случаях, когда молекулы газа имеют несколько возбужденных электронных состояний, которые существенно отличаются по величине  $\nu_{00}^{(i)}$ , составляющие различных состояний могут вычисляться разными методами в зависимости от значения  $\nu_{00}^{(i)}/T$ . Если составляющие всех возбужденных состояний могут быть учтены в виде поправок к значениям  $(\Phi_T^*)_X$  и  $(S_T^*)_X$ , т. е. по уравнениям (II.126) — (II.127), вычисление  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$ , принимая для части состояний  $(1 - z_i) = (1 - z_X)$  и  $B_0^{(i)} = B_0^X$ , не встречает трудности. Аналогичным образом в уравнениях (II.115) и (II.116) для  $Q_{\text{вр}}$  и ее производной по температуре значения  $Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right)$  для части состояний могут быть вычислены непосредственным суммированием или по методу Джиока — Оверстрита, а для других состояний они могут быть выражены через величины  $M_i$  и  $N_i$  (соотношения (II.117) и (II.118)), т. е. с применением приближенных методов расчета.

Однако в тех случаях, когда для нескольких электронных состояний (обычно 2—3 нижних) значения  $Q_{\text{кол. вр}}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right)$  и ее производной необходимо вычислять непосредственным суммированием или по уравнениям (II.117) и (II.118) через  $M_i$  и  $N_i$ , а для более высоких состояний составляющие возбужденных состояний могут быть учтены в виде поправок  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$ , уравнения (II.126) и (II.127) или (II.120) и (II.121) должны быть преобразованы.

В этом случае  $Q_{\text{вр}}$  может быть записано в виде

$$Q_{\text{вр}} = Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} + Q_{\text{кол. вр}}^{(A)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(A)}\right) + Q_{\text{кол. вр}}^{(B)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(B)}\right) + \dots + \sum_i p_i \cdot \frac{kT}{hc B_0^{(i)}} \cdot \frac{1}{(1 - z_i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.128})$$

где  $Q_{\text{кол. вр}}^{(X)}$ ,  $Q_{\text{кол. вр}}^{(A)}$ ,  $\dots$  — вычислены непосредственным суммированием или через величины  $M_X$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $\dots$ , а все остальные электронные состояния включены в сумму по  $i$ . Обозначим

$$Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} + Q_{\text{кол. вр}}^{(A)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(A)}\right) + Q_{\text{кол. вр}}^{(B)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(B)}\right) + \dots = \Sigma'. \quad (\text{II.129})$$

Тогда имеем:

$$Q_{\text{вр}} = \Sigma' \left[ 1 + \frac{Q_{\text{кол. вр}}^{(X)}}{\Sigma'} \cdot \sum_i \frac{p_i}{p_X} \cdot \frac{(1 - z_X)}{(1 - z_i)} \cdot \frac{B_0^{(X)}}{B_0^{(i)}} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right) \right], \quad (\text{II.130})$$

где в сумму  $\Sigma'$  включены все электронные состояния, составляющие которых вычисляются порознь, а в сумму по  $i$  — все остальные состояния. Отсюда

$$\ln Q_{\text{вр}} = \ln \Sigma' + \ln \left( 1 + \frac{Q_{\text{кол. вр}}^{(X)}}{\Sigma'} \delta \right), \quad (\text{II.131})$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{вр}} = \frac{1}{\Sigma'} T \frac{\partial}{\partial T} \Sigma' + \frac{1}{1 + \frac{Q_{\text{кол. вр}}^{(X)}}{\Sigma'} \delta} \times \left\{ \frac{Q_{\text{кол. вр}}^{(X)}}{\Sigma'} T \frac{\partial}{\partial T} \delta + \frac{\delta}{\Sigma'} T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} - \frac{Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} \cdot \delta}{(\Sigma')^2} T \frac{\partial}{\partial T} \Sigma' \right\}, \quad (\text{II.132})$$

где

$$T \frac{\partial}{\partial T} \Sigma' = T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} + T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}^{(A)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(A)}\right) + \dots, \quad (\text{II.133})$$

$$T \frac{\partial \delta}{\partial T} = \sum_i \frac{p_i}{p_X} \cdot \frac{(1-z_X)}{(1-z_i)} \cdot \frac{B_0^{(X)}}{B_0^{(i)}} \cdot \left[ \frac{(H_T - H_0)_{\text{г.о}}^{(i)}}{RT} - \frac{(H_T - H_0)_{\text{г.о}}^{(X)}}{RT} + \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)} \right] \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right). \quad (\text{II.134})$$

**Пример.** Рассмотрим расчет значений  $\Phi_{\text{вн}}^*$  и  $S_{\text{вн}}$  газообразной окиси бериллия при  $T = 5000^\circ \text{ К}$ . Согласно данным, приведенным в табл. 231, молекула  $\text{BeO}$  имеет три возбужденных электронных состояния с энергиями меньшими  $50000 \text{ см}^{-1}$ . При  $T = 5000^\circ \text{ К}$   $\frac{\nu_{00}^{(A)}}{T} = \frac{9234,8}{5000} = 1,847$ ;  $\frac{\nu_{00}^{(B)}}{T} = \frac{21196,7}{5000} = 4,239$ ;  $\frac{\nu_{00}^{(C)}}{T} = 7,824$ .

В соответствии с соотношениями, приведенными на стр. 104, при  $T = 5000^\circ \text{ К}$  составляющие состояния  $A^1\Pi$  должны вычисляться вместе с составляющими состояниями  $X^1\Sigma$  по уравнениям (II.115), (II.116), составляющие состояния  $B^1\Sigma$  — в виде поправок по уравнениям (II.131) и (II.132), а состояние  $C^1\Sigma$  может не учитываться в расчете. Для вычисления величин  $M_X$ ,  $M_A$ ,  $N_X$  и  $N_A$  в уравнениях (II.117) и (II.118) по методу Гордона и Барнес на основании постоянных  $\text{BeO}$ , приведенных в табл. 231, получаем: для состояния  $X^1\Sigma$ :  $\theta = 2319,5^\circ \text{ К}$ ;  $x = 7,9539 \cdot 10^{-3}$ ;  $q_0 = 0,42350 \cdot T$ ;  $\beta_1 = 1,1571 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta_2 = 1,30 \cdot 10^{-4}$ ;  $d_0 = 4,2311 \cdot 10^{-6} \cdot T$ ;  $f_0 = 7,28 \cdot 10^{-12} T^2$ ; для состояния  $A^1\Pi$ :  $p_A = 2$ ,  $\theta = 1646,0^\circ \text{ К}$ ;  $x = 7,3542 \cdot 10^{-3}$ ;  $q_0 = 0,511944 \cdot T$ ;  $\beta_1 = 1,200 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta_2 = 1,49 \cdot 10^{-4}$ ;  $d_0 = 5,90 \cdot 10^{-6} T$ ;  $f_0 = -1,72 \cdot 10^{-12} T^2$ . Принимая эти величины, по соотношениям (II.117), (II.118) находим для  $T = 5000^\circ \text{ К}$   $M_X = 8,8026$ ;  $M_A = 9,2405$ ;  $N_X = 10,7119$  и  $N_A = 11,2370$ . Значения  $\ln Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{вн}}$  находим по соотношениям (II.131) и (II.132), где поправка, учитывающая состояние  $B^1\Sigma$ , вычисляется, принимая для  $\delta$  выражение (II.125). Тогда  $\delta = 0,00224$ ;  $T \frac{\partial \delta}{\partial T} = 0,01366$ ;  $\Sigma' = \exp M_X + 2 \exp\left(M_A - \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(A)}\right) = 8097,78$ ;  $T \frac{\partial \Sigma'}{\partial T} = 19421,8$ ;  $Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} = 6649,6$ ;  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}^{(X)} = 12693,9$ ;  $\Phi_{\text{вн}}^* = 17,8841 + 0,0037 = 17,8878 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $S_{\text{вн}} = 22,6503 + 0,0272 = 22,6775 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

#### §=11.-ОБЩИЕ-СООТНОШЕНИЯ И\*СРАВНЕНИЕ-РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ} РАСЧЕТА

В § 8, 9 и 10 были рассмотрены приближенные методы вычисления колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций двухатомных газов, а также методы, позволяющие учитывать в приближенных расчетах существование молекул в возбужденных электронных состояниях. Поскольку все приближенные методы вычисления колебательно-вращательных составляющих, кроме метода Джиока и Оверстрита, отличаются только способом вычисления поправок, учитывающих отклонения молекул газа от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, соотношения, полученные в § 8—10, могут быть приведены к общему виду.

При расчете термодинамических функций двухатомных газов по методу Джиока — Оверстрита значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^o$  вычисляются по уравнениям (II.34)—(II.35). Значения  $Q_{\text{кол. вр}}^{\infty(i)}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр}}^{\infty(i)}$  для каждого электронного состояния, необходимые для расчета  $Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{вн}}$  в уравнениях (II.34) и (II.35), находятся непосредственным суммированием по колебательным уровням согласно соотношениям (II.41)—(II.42), где  $Q_{v, \text{вр}}^{\infty(i)}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v, \text{вр}}^{\infty(i)}$  в свою очередь вычисляются по уравнениям (II.36)—(II.37). При учете конечного числа вращательных состояний  $Q_{v, \text{вр}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{v, \text{вр}}$  вычисляются по уравнениям (II.44)—(II.45).

Термодинамические функции двухатомных газов должны вычисляться по соотношениям (II.34) и (II.35) и в тех случаях, когда для расчета составляющих одного или нескольких возбужденных состояний молекул газа используются соотношения (II.115) и (II.116). Внут-

тримолекулярные составляющие термодинамических функций в уравнениях (II.34) и (II.35) следует вычислять по соотношениям (II.115)—(II.116) или (II.131)—(II.132), в зависимости от того, учитывается ли часть возбужденных состояний молекул газа в виде поправок к значениям  $\Phi_{\text{вн}}^*$  и  $S_{\text{вн}}$  или нет.

В тех случаях, когда колебательно-вращательные составляющие основного электронного состояния молекул газа вычисляются другими приближенными методами (например, Гордона и Барнес, Касселя, Майера и Гепперт-Майер-или в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор), а возбужденные электронные состояния учитываются в виде поправок к составляющим основного электронного состояния, уравнения (II.34) и (II.35) могут быть преобразованы к более простому виду. Это может быть сделано благодаря тому, что термодинамические функции газов, вычисленные приближенными методами, являются суммами соответствующих величин для жесткого ротатора — гармонического осциллятора и поправок, учитывающих отклонения молекул газа от этой модели, а также расщепление уровней вращательной энергии в электронных состояниях. Таким образом, уравнения для расчета значений  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  могут быть представлены в виде

$$\Phi_{\text{кол.вр}}^* = R \ln q_o - R \ln \sigma - R \ln (1 - z) + R \ln p_M + R \ln \Sigma + R \ln \Delta_M = \Phi_{\text{г.о}}^* + \Phi_{\text{ж.р}}^* + \\ + R \ln p_M + R \ln \Sigma + R \ln \Delta_M, \quad (\text{II. 135})$$

$$S_{\text{кол.вр}} = R (\ln q_o + 1) - R \ln \sigma - R \left[ \ln (1 - z) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln (1 - z) \right] + R \ln p_M + \\ + R \left[ \ln \Sigma + T \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial T} \right] + R \left[ \ln \Delta_M + T \frac{\partial \ln \Delta_M}{\partial T} \right] = S_{\text{ж.р}} + S_{\text{г.о}} + R \ln p_M + \\ + R \left[ \ln \Sigma + T \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial T} \right] + R \left[ \ln \Delta_M + T \frac{\partial \ln \Delta_M}{\partial T} \right], \quad (\text{II. 136})$$

где  $\Phi_{\text{ж.р}}^*$  и  $S_{\text{ж.р}}$  — составляющие жесткого ротатора,  $\Phi_{\text{г.о}}^*$  и  $S_{\text{г.о}}$  — составляющие гармонического осциллятора,  $p_M$  — статистический вес электронного состояния (см. табл. 7).

Величины  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial T}$  в уравнениях (II.135) и (II.136) вычисляются по разным соотношениям в зависимости от того, какой из приближенных методов используется в расчете.

Ниже приводятся эти соотношения.

Для метода Гордона и Барнес (см. стр. 84)

$$\ln \Sigma = \Delta \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5 d_0^2 + f_0 + \frac{1}{3q_0} + \ln (1 - a), \quad (\text{II.137})$$

$$\ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma = \frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R} + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5 d_0^2 + 3f_0 + \ln (1 - a) + \\ + \frac{a}{1-a} \left( T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\text{кол.вр}}^\infty - 1 - \frac{hc}{kT} D_0 \right). \quad (\text{II.138})$$

Для метода Касселя (см. стр. 88)

$$\ln \Sigma = \ln \sum_j A_j f_j, \quad (\text{II.139})$$

$$\ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma = \ln \Sigma A_j f_j + \frac{\sum_j A_j T \frac{\partial f_j}{\partial T} + \sum_j f_j T \frac{\partial A_j}{\partial T}}{\sum_j A_j f_j}. \quad (\text{II.140})$$

Для метода Майера и Гепперт-Майер (см. стр. 90)

$$\ln \Sigma = \frac{1}{3q_0} + u^{-1} (2\gamma + 6\gamma^{1/2}x^{1/2} + 2x) + (3\gamma - \gamma^{1/2}x^{1/2} - 2x) + \\ + \frac{u}{6} (-3\gamma + 3\gamma^{1/2}x^{1/2} + 5x) - \frac{u^2}{6}x + \frac{u^3}{120}(\gamma - \gamma^{1/2}x^{1/2} + x) + \dots, \quad (\text{II.141})$$

$$\ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma = u^{-1} (4\gamma + 12\gamma^{1/2}x^{1/2} + 4x) + (3\gamma - 3\gamma^{1/2}x^{1/2} - 2x) + \\ + \frac{u^2}{6}x - \frac{u^3}{60}(\gamma - \gamma^{1/2}x^{1/2} + x) + \dots \quad (\text{II.142})$$

В приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (см. стр. 93)

$$\ln \Sigma = 0, \quad (\text{II.143})$$

$$\ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma = 0. \quad (\text{II.144})$$

Аналогичным образом можно записать выражения для  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  при расчете по методу Броунштейна и Юркова и по другим методам.

Величины  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  в уравнениях (II.135) и (II.136) представляют собой поправки, учитывающие расщепление вращательных уровней в случае мультиплетных электронных состояний. На основании уравнений (II.85) — (II.112) выражения для этих величин имеют следующий вид:

для  $^2\Sigma$ -состояний

$$\ln \Delta_M = \frac{1}{8} \left( \frac{\gamma}{B_0} \right)^2 \frac{1}{q_0}, \quad (\text{II.145})$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = 0; \quad (\text{II.146})$$

для  $^3\Sigma$ -состояний

$$\ln \Delta_M = \frac{hc}{kT} \left[ F_0 (K_{\min}) + \frac{2}{3} \lambda - \mu \right], \quad (\text{II.147})$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = 0; \quad (\text{II.148})$$

для  $^2\Pi$ -состояний (промежуточный тип между случаями Гунда *a* и *b*)

$$\ln \Delta_M = \ln z_0 - \frac{hc}{kT} K_0, \quad (\text{II.149})^1$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = s_0; \quad (\text{II.150})^2$$

для  $^2\Pi$ -состояний (случай Гунда *a*)

$$\ln \Delta_M = \ln \Delta + \frac{5}{6q_0}, \quad (\text{II.151})^3$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = s_\Delta; \quad (\text{II.152})$$

для  $^2\Pi$ -состояний (случай Гунда *b*, регулярные состояния)

$$\ln \Delta_M = \frac{4}{3q_0} - \frac{A}{2B_0q_0}, \quad (\text{II.153})^3$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = 0; \quad (\text{II.154})$$

<sup>1</sup> В данном случае в выражении  $\ln \Sigma$  не должны учитываться члены  $d_0 + 3d_0^2 + f_0$ .

<sup>2</sup> В данном случае в выражении  $\ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  не должны учитываться члены  $2d_0 + 7,5 d_0^2 + 3f_0$ .

<sup>3</sup> В данном случае в выражении для  $\ln \Sigma$  не должен учитываться член  $\frac{1}{3q_0}$ .

для  $^2\Pi$ -состояний (случай Гунда  $b$ , обращенные состояния)<sup>1</sup>

$$\ln \Delta_M = \frac{1}{q_0} \left( 4 - \sqrt{4 + \frac{A^2}{4B_0^2} - \frac{A}{B_0}} \right) - \frac{2}{3q_0}, \quad (\text{II.155})$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = 0; \quad (\text{II.156})$$

для  $^3\Pi$  состояний (случай Гунда  $a$ )<sup>1</sup>

$$\ln \Delta_M = \frac{hc}{kT} E_0 + \ln c_1 + \frac{a_1}{q_0} + \frac{4}{c_1} \cdot \frac{B_0}{|A|} \operatorname{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right), \quad (\text{II.157})$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial \ln \Delta_M}{\partial T} = \ln c_1 - \frac{2}{c_1} \cdot \frac{hc}{kT} |A| \operatorname{sh} \left( \frac{hc}{kT} |A| \right) + \frac{1}{q_0} \left( T \frac{\partial a_1}{\partial T} - a_1 \right); \quad (\text{II.158})$$

для  $^3\Pi$ -состояний (случай Гунда  $b$ )

$$\ln \Delta_M = \frac{hc}{kT} E_0, \quad (\text{II.159})$$

$$\ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M = 0. \quad (\text{II.160})$$

На основании уравнений (II.34), (II.35), (II.120) — (II.127), (II.135), (II.136) окончательные выражения для расчета  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  (в кал/моль·град) имеют вид

$$\Phi_T^* = 1,98726 \left( \frac{\Phi_{г.о}^*}{R} + \ln \Sigma + \ln \Delta_M \right) + 16,01544 \lg T + C_\Phi + \Delta\Phi_{эл}, \quad (\text{II.161})$$

$$S_T^\circ = 1,98726 \left( \frac{S_{г.о}}{R} + \ln \Sigma + T \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial T} + \ln \Delta_M + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M \right) + 16,01544 \lg T + C_S + \Delta S_{эл}, \quad (\text{II.162})$$

где  $\Phi_{г.о}^*/R$  и  $S_{г.о}/R$  находятся по таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора как функции  $\theta/T$ ;

$$C_\Phi = 6,86376 \lg M - 7,28355 + 4,57584 \lg \frac{k}{hcB_0} - 4,57584 \lg \sigma + 4,57584 \lg p_M, \quad (\text{II.163})$$

$$C_S = 6,86376 \lg M - 0,32809 + 4,57584 \lg \frac{k}{hcB_0} - 4,57584 \lg \sigma + 4,57584 \lg p_M. \quad (\text{II.164})$$

В тех случаях, когда вращательная постоянная молекул газа неизвестна, а известно или может быть оценено их межатомное расстояние, значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  могут быть вычислены через момент инерции этих молекул. Тогда для расчета  $C_\Phi$  и  $C_S$  имеем:

$$C_\Phi = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg (I \cdot 10^{39}) - 4,57584 \lg \sigma + 4,57584 \lg p_M - 10,0519, \quad (\text{II.165})$$

$$C_S = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg (I \cdot 10^{39}) - 4,57584 \lg \sigma + 4,57584 \lg p_M - 3,0964, \quad (\text{II.166})$$

где  $I$  — момент инерции молекулы в  $г \cdot см^2$ .

При вычислении термодинамических функций газов по уравнениям (II.161) и (II.162) величины  $\Phi_{г.о}^*/R$  и  $S_{г.о}/R$  вычисляются интерполированием по таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора как функции значений  $\frac{\theta}{T}$ . Необходимо, однако, учитывать, что в разных методах значения  $\theta$  имеют различный смысл в результате преобра-

<sup>1</sup> В данном случае в выражении  $\ln \Sigma$  не должен учитываться член  $\frac{1}{3q_0}$ .

зований, которые сделаны при выводе соответствующих расчетных уравнений для  $\ln \Delta$  и  $\ln \Delta + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$ . Так, в методе Гордона и Барнес  $\theta = \frac{hc}{k} \omega_e$ , в методе Касселя  $\theta = \frac{hc}{k} \omega_0$ , а в методе Майера и Гепперт-Майер  $\theta = \frac{hc}{k} \nu$ . При расчетах в приближении жесткий ротатор—гармонический осциллятор различие между постоянными  $\omega_e$ ,  $\omega_0$  и  $\nu$  не имеет физического смысла. Однако, если известны все три величины, в расчете следует принимать  $\omega_0$ .

Таблица 9

Сравнение результатов расчетов значений  $\Phi^*_{\text{кол. вр}}$  и  $S_{\text{кол. вр}}$  для основного электронного состояния  $N_2$  различными методами

| T, °K  | Метод непосредственного суммирования | Метод Гордона и Барнес [уравнения (II.52) — (II.53)] | Метод Гордона и Барнес с поправкой на $J_{\text{max}}$ [уравнения (II.59) — (II.60)] | Метод Касселя [уравнения (II.69) — (II.70)] | Метод Майера и Гепперт-Майер  |                               | Приближение модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор [уравнения (II.83) — (II.84)] |
|--|--------------------------------------|--|--|---|-------------------------------|-------------------------------|---|
|  |                                      |  |  |   | [уравнения (II.72) — (II.73)] | [уравнения (II.74) — (II.75)] |   |
| $\Phi^*_{\text{кол. вр}}, \text{ кал} \cdot \text{моль} / \text{град}$ |                                      |  |  |   |                               |                               |   |
| 298,15   | 7,8626                               | 7,8625   | 7,8625   | 7,8625                                      | 7,8625                        | 7,8160                        | 7,8549  |
| 3000   | 13,2596                              | 13,2595  | 13,2595  | 13,2579                                     | 13,2587                       | 13,2585                       | 13,2235   |
| 5000   | 14,9430                              | 14,9422  | 14,9422  | 14,9421                                     | 14,9400                       | 14,9394                       | 14,8733   |
| 10000  | 17,4876                              | 17,4875  | 17,4873  | 17,4840                                     | 17,4698                       | 17,4690                       | 17,3210   |
| $S_{\text{кол. вр}}, \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{град}$      |                                      |  |  |   |                               |                               |   |
| 298,15   | 9,8451                               | 9,8448   | 9,8448   | 9,8446                                      | 9,8448                        | 9,9342                        | 9,8422  |
| 3000   | 16,3700                              | 16,3699  | 16,3699  | 16,3675                                     | 16,3667                       | 16,3663                       | 16,2859   |
| 5000   | 18,4109                              | 18,4108  | 18,4108  | 18,4065                                     | 18,3996                       | 18,3972                       | 18,2522   |
| 10000  | 21,3517                              | 21,3552  | 21,3536  | 21,3516                                     | 21,2851                       | 21,2840                       | 20,9791   |

Таблица 10

Сравнение результатов расчетов значений  $\Phi^*_{\text{кол. вр}}$  и  $S_{\text{кол. вр}}$  для основного электронного состояния  $O_2$  различными методами

| T, °K  | Метод непосредственного суммирования | Метод Гордона и Барнес [уравнения (II.52) — (II.53)] | Метод Гордона и Барнес [уравнения (II.59) — (II.60)] | Метод Касселя [уравнения (II.69) — (II.70)] | Метод Майера и Гепперт-Майер  |                               | Приближение модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор [уравнения (II.83) — (II.84)] |
|--|--------------------------------------|--|--|---|-------------------------------|-------------------------------|---|
|  |                                      |  |  |   | [уравнения (II.72) — (II.73)] | [уравнения (II.74) — (II.75)] |   |
| $\Phi^*_{\text{кол. вр}}, \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{град}$ |                                      |  |  |   |                               |                               |   |
| 298,15   | 10,6894                              | 10,6940  | 10,6940  | 10,6938                                     | 10,6938                       | 10,6672                       | 10,6849   |
| 3000   | 16,6102                              | 16,6115  | 16,6115  | 16,6099                                     | 16,6069                       | 16,6049                       | 16,5390   |
| 5000   | 18,4321                              | 18,4372  | 18,4372  | 18,4356                                     | 18,4249                       | 18,4223                       | 18,3001   |
| 10000  | 21,1195                              | 21,1894  | 21,1832  | 21,1623                                     | 21,1144                       | 21,1071                       | 20,8436   |
| $S_{\text{кол. вр}}, \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{град}$      |                                      |  |  |   |                               |                               |   |
| 298,15   | 12,6798                              | 12,6835  | 12,6835  | 12,6845                                     | 12,6845                       | 12,7564                       | 12,6799   |
| 3000   | 20,0227                              | 20,0230  | 20,0230  | 20,0229                                     | 20,0107                       | 20,0067                       | 19,8591   |
| 5000   | 22,1622                              | 22,1715  | 22,1715  | 22,1663                                     | 22,1289                       | 22,1216                       | 21,8599   |
| 10000  | 25,0169                              | 25,4435  | 25,4038  | 25,3199                                     | 25,1663                       | 25,1504                       | 24,6025   |

Сравнение различных приближенных методов расчета термодинамических функций двухатомных газов приводит к выводу, что наиболее совершенным и удобным для практического применения является метод Гордона и Барнес, который благодаря ограничению сумм по  $v$ , а также возможности введения поправок, учитывающих конечную величину  $J$ , существенно точнее методов Касселя и Майера и Гепперт-Майер и значительно проще для расчетов, чем методы Джиока и Оверстрита и Броунштейна и Юркова. Эти обстоятельства оказываются весьма существенными в расчетах таблиц термодинамических функций при высоких температурах. В качестве примера в табл. 9 и 10 приведены результаты расчетов  $N_2$  и  $O_2$  различными методами.

Применение в расчетах по методу Гордона и Барнес вспомогательных таблиц, составленных при подготовке настоящего Справочника, позволяет находить значения  $\Delta \ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$  при помощи простого интерполирования во всем интервале температур. В связи с этим расчеты по методу Гордона—Барнес мало отличаются по объему вычислительной работы от метода Майера и Гепперт-Майер, который является, несмотря на его меньшую точность, основным методом, применяемым в зарубежной литературе.

### Раздел 3. МНОГОАТОМНЫЕ ГАЗЫ

В отличие от двухатомных молекул, рассматриваемые в Справочнике многоатомные молекулы, как правило, имеют синглетные основные электронные состояния и возбужденные электронные состояния с большими энергиями возбуждения. Поэтому в большинстве случаев можно считать, что статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям многоатомной молекулы  $Q_{\text{вн}}$  равна статистической сумме по колебательным и вращательным состояниям основного электронного состояния:

$$Q_{\text{вн}} = Q_{\text{кол.вр}}^{(X)} = \sum_{v_1, v_2, v_3, \dots}^{v_{1m}, v_{2m}, \dots} p_{v(i)} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0(v_1, v_2, v_3, \dots) \right] \sum_J^{J_{\text{max}}} p_J \exp \left[ -\frac{hc}{kT} F_v(J, K) \right]. \quad (\text{II. 167})$$

В выражении (II.167) суммирование по  $v$  производится по всем  $n_v$  колебаниям молекулы (для линейной молекулы  $n_v = 3N - 5$ , а для нелинейной  $n_v = 3N - 6$ , где  $N$  — число атомов в молекуле), причем статистический вес состояния  $v_1, v_2, v_3, \dots$  равен  $\prod_{n=1}^{n_v} \frac{(v_n + d_n - 1)!}{v_n! (d_n - 1)!}$  (см. стр. 61)<sup>1</sup>. Суммирование по  $J$  производится для каждого значения  $v$  всех  $n$  колебаний. Энергия колебательных уровней  $G_0(v_1, v_2, v_3, \dots)$  может быть представлена уравнениями (I.50), а энергия вращательных уровней  $F_v(J, K)$  — одним из уравнений (I.55), (I.57), (I.61) и (I.60) в зависимости от типа молекулы (линейная, симметричный, асимметричный и сферический волчок).

На основании уравнения (II.167) внутримолекулярные составляющие термодинамических функций многоатомных газов можно принять равными колебательно-вращательным составляющим, вычисленным для основного электронного состояния молекул данного газа. Для тех редких случаев, когда необходимо учесть мультиплетность основного электронного состояния или принять во внимание наличие возбужденных электронных состояний, в расчет необходимо внести соответствующие поправки. Методы вычисления этих поправок рассмотрены на стр. 122.

В принципе непосредственное суммирование по уровням энергий многоатомной молекулы, так же как и двухатомных молекул, является наиболее точным методом для вычисления  $Q_{\text{вн}}$ . Однако в случае многоатомных молекул применение этого метода неприемлемо, во-первых, из-за отсутствия данных об энергии уровней, за исключением небольшого числа уровней с малыми значениями  $v_n$  и  $J$ , и, во-вторых, из-за полного отсутствия не только

<sup>1</sup> Напомним, что статистический вес одиночного колебательного состояния равен для невырожденных колебаний 1, для дважды вырожденных  $v_n + 1$  и для трижды вырожденных  $(v_n + 2)(v_n + 1)/2$ .

экспериментальных данных, но и каких-либо обоснованных теоретических представлений о верхних пределах  $v_n$  и  $J$ . Поэтому непосредственное суммирование может быть применено для расчета  $Q_{\text{вн}}$  только при невысоких температурах, когда суммирование в (II.167) может быть прекращено на низких значениях  $v_n$  и  $J$  благодаря тому, что вклады более высоких состояний в статистическую сумму достаточно малы, и для небольшого числа молекул, спектры которых изучены достаточно полно. Однако применение метода непосредственного суммирования при таких температурах нецелесообразно, поскольку в этих условиях приближенные методы дают достаточно точные результаты. Поэтому расчеты таблиц термодинамических функций многоатомных газов всегда выполняются приближенными методами, причем из-за отсутствия данных о постоянных ангармоничности, взаимодействия вращения и колебаний, центробежного растяжения и т. д. в большинстве случаев применяется метод, основанный на приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Ввиду широкого распространения этого метода изложение приближенных методов расчета колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций многоатомных газов будет начато с него, а уже затем будут изложены методы, позволяющие учитывать ангармоничность колебаний, взаимодействие колебаний и вращения, а также центробежное растяжение. При рассмотрении этих методов предполагается отсутствие таких эффектов, как инверсионное удвоение, внутреннее вращение и возмущение колебательных и вращательных состояний. Методы вычисления поправок на эти эффекты к значениям термодинамических функций, а также формулы для вычисления поправок, обусловленных мультиплетностью электронных состояний и наличием возбужденных электронных состояний молекул, описаны после изложения приближенных методов расчета. В заключение раздела приведены общие соотношения для расчета  $\Phi_T^\circ$  и  $S_T^\circ$  различными приближенными методами.

## § 12. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

**Жесткий ротатор — гармонический осциллятор.** Для многоатомных молекул, так же как и для двухатомных молекул, модель жесткого ротатора — гармонического осциллятора тождественна предположению о независимости равновесных межатомных расстояний от колебательных и вращательных квантовых чисел, а также предположению об отсутствии ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний и вращения. Кроме того, в рассматриваемом приближении колебания не зависят друг от друга. Статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор ( $Q_{\text{ж.р.г.о}}$ ), так же как и для двухатомных молекул, может быть записана как произведение сумм по колебательным состояниям  $Q_{\text{г.о}}$  и сумм по вращательным состояниям  $Q_{\text{ж.р.}}$ :

$$Q_{\text{ж.р.г.о}} = Q_{\text{ж.р.}} Q_{\text{г.о}} \quad (\text{II. 168})$$

Величина  $Q_{\text{г.о}}$  для многоатомной молекулы может быть записана в общем виде следующим образом:

$$Q_{\text{г.о}} = \sum_{v_1 v_2, \dots} p_{v_1 v_2, \dots} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} G_0(v_1, v_2, v_3, \dots) \right], \quad (\text{II. 169})$$

где

$$p_{v_1, v_2, v_3, \dots} = \prod_n \frac{(v_n + d_n - 1)!}{v_n! (d_n - 1)!}.$$

В рассматриваемом приближении колебания не зависят друг от друга и, следовательно,  $Q_{\text{г.о}}$  может быть представлена в виде произведения сумм по состояниям отдельных гармонических осцилляторов:

$$Q_{\text{г.о}} = \sum_{v_1}^{v_1 \max} p_{v_1} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} \omega_1 v_1 \right] \cdot \sum_{v_2}^{v_2 \max} p_{v_2} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} \omega_2 v_2 \right] \cdot \sum_{v_3}^{v_3 \max} p_{v_3} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} \omega_3 v_3 \right] \cdot \dots \quad (\text{II. 170})$$

Поскольку в выражение для  $G_0(v)$  входят только колебания с различными значениями частот, число сумм в уравнении (II.170) будет меньше общего числа нормальных колебаний

молекулы  $3N - 6$  на величину  $\sum_{k=1}^{k=a} (d_k - 1)$ , где  $a$  — число вырожденных колебаний молекулы и  $d_k$  — степень вырождения  $k$ -го колебания. Как отмечалось в § 3, статистические веса невырожденного, дважды вырожденного и трижды вырожденного колебаний равны соответственно 1,  $v_k + 1$  и  $\frac{(v_k + 1)(v_k + 2)}{2}$ .

Если принять, что верхние пределы сумм по  $v_n$  равны бесконечности, то сумма по колебательным состояниям многоатомной молекулы, равная произведению сумм по состояниям гармонических осцилляторов, будет иметь вид

$$Q_{г.о} = \prod_n (1 - z_n)^{-d_n}, \quad (II.171)$$

где

$$z_n = \exp\left(-\frac{hc}{kT} \omega_n v_n\right), \quad (II.172)$$

а  $d_n$  — степень вырождения  $n$ -го колебания.

Соответствующие составляющие термодинамических функций будут иметь вид:

$$\Phi_{г.о}^* = -R \sum_n d_n \ln(1 - z_n), \quad (II.173)$$

$$S_{г.о} = -R \sum_n d_n \left[ \ln(1 - z_n) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - z_n) \right]. \quad (II.174)$$

Таким образом, величины  $\Phi_{г.о}^*$  и  $S_{г.о}$  являются каждая суммой соответствующих составляющих для  $n$  гармонических осцилляторов. Эти составляющие находятся по таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора (см. стр. 94).

Выражение для  $Q_{ж.п}$  будет различным в зависимости от типа молекулы.

Для линейных молекул

$$Q_{ж.п} = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB}, \quad (II.175)$$

т. е. совпадает с выражением  $Q_{ж.п}$  для двухатомной молекулы (см. стр. 94), а для нелинейных молекул<sup>1</sup>

$$Q_{ж.п} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \cdot \left(\frac{kT}{hc}\right)^3}, \quad (II.176)$$

где  $\sigma$  — число симметрии молекулы,  $A, B, C$  — вращательные постоянные.

Напомним, что в случае нелинейных молекул типа асимметричного волчка все три вращательные постоянные различны, в случае молекул типа симметричного волчка две из трех постоянных равны друг другу, а в случае молекул типа сферического волчка все три вра-

<sup>1</sup> Стрипп и Керквуд [3888] получили для статистической суммы по вращательным состояниям жесткой нелинейной молекулы выражение вида

$$Q_{ж.п} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3} \left\{ 1 + \frac{1}{12} \frac{hc}{kT} \left[ 2A + 2B + 2C - \frac{AB}{C} - \frac{BC}{A} - \frac{AC}{B} \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{480} \left(\frac{hc}{kT}\right)^2 \left[ 10(A^2 + B^2 + C^2) + 12(AB + BC + AC) - 12 \left( \frac{A^2B + AB^2}{C} + \frac{B^2C + CB^2}{A} + \frac{C^2A + CA^2}{B} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + 7 \left( \frac{A^2B^2}{C^2} + \frac{B^2C^2}{A^2} + \frac{C^2A^2}{B^2} \right) \right] \right\},$$

где поправочные члены существенны только при низких температурах.

щательные постоянные равны друг другу. При выводе уравнений (II.175) и (II.176) предполагалось, что  $J_{\max} = \infty$ .

Числа симметрии  $\sigma$  для различных точечных групп, к которым могут относиться многоатомные молекулы, приведены в табл. 11.

Таблица 11

Числа симметрии для молекул различных точечных групп

| Точечная группа симметрии | Число симметрии | Точечная группа симметрии   | Число симметрии | Точечная группа симметрии | Число симметрии |
|---------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| $C_1, C_i, C_s$           | 1               | $C_6, C_{6v}, C_{6h}$       | 6               | $S_6$                     | 3               |
| $C_2, C_{2v}, C_{2h}$     | 2               | $D_2, D_{2d}, D_{2h}(=V_h)$ | 4               | $C_{\infty v}$            | 1               |
| $C_3, C_{3v}, C_{3h}$     | 3               | $D_3, D_{3d}, D_{3h}$       | 6               | $C_{\infty h}$            | 2               |
| $C_4, C_{4v}, C_{4h}$     | 4               | $D_4, D_{4d}, D_{4h}$       | 8               | $T, T_d$                  | 12              |
| $C_5, C_{5v}, C_{5h}$     | 5               | $D_6, D_{6d}, D_{6h}$       | 12              | $O_h$                     | 24              |

Составляющие жесткого ротатора в значениях термодинамических функций могут быть вычислены для линейных молекул по формулам

$$\Phi_{ж.р}^* = 4,57584 \lg T - 4,57584 \lg B - 4,57584 \lg \sigma + 0,7230, \quad (\text{II.177})$$

$$S_{ж.р} = 4,57584 \lg T - 4,57584 \lg B - 4,57584 \lg \sigma + 2,2643 \quad (\text{II.178})$$

и для нелинейных молекул по формулам

$$\Phi_{ж.р}^* = 6,86376 \lg T - 2,28792 \lg (ABC) - 4,57584 \lg \sigma + 0,0528, \quad (\text{II.179})$$

$$S_{ж.р} = 6,86376 \lg T - 2,28792 \lg (ABC) - 4,57584 \lg \sigma + 3,0339. \quad (\text{II.180})$$

В том случае, когда расчет ведется с использованием значений моментов инерции, а не значений вращательных постоянных, формулы (II.177) — (II.180) можно представить следующим образом:

для линейных молекул

$$\Phi_{ж.р}^* = 4,57584 \lg T + 4,57584 \lg (I \cdot 10^{39}) - 4,57584 \lg \sigma - 2,7683, \quad (\text{II.181})$$

$$S_{ж.р} = 4,57584 \lg T + 4,57584 \lg (I \cdot 10^{39}) - 4,57584 \lg \sigma - 0,7810; \quad (\text{II.182})$$

для нелинейных молекул

$$\Phi_{ж.р}^* = 6,86376 \lg T + 2,28792 \lg (I_A I_B I_C 10^{117}) - 4,57584 \lg \sigma - 3,0152, \quad (\text{II.183})$$

$$S_{ж.р} = 6,86376 \lg T + 2,28792 \lg (I_A I_B I_C 10^{117}) - 4,57584 \lg \sigma - 0,0341, \quad (\text{II.184})$$

где  $I, I_A, I_B, I_C$  — главные моменты инерции молекулы [в г · см<sup>2</sup>].

**Пример.** Рассмотрим расчет значений  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 5000° К в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

Согласно значениям молекулярных постоянных  $\text{CO}_2$ , приведенным в табл. 132,  $\nu_1 = 1341,54 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2 = 667,26 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_3 = 2349,16 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_{000} = 0,39021 \text{ см}^{-1}$  и  $\sigma = 2$ . На основании этих значений  $\frac{\theta_1}{T} = \frac{1930,19}{T}$ ;  $\frac{\theta_2}{T} = \frac{960,047}{T}$ ;  $\frac{\theta_3}{T} = \frac{3379,95}{T}$ . По таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора находим:  $\frac{\Phi_1^*}{R} = 1,1386$ ;  $\frac{\Phi_2^*}{R} = 1,7447$ ;  $\frac{\Phi_3^*}{R} = 0,7106$ ;  $\frac{S_1}{R} = 1,9580$ ;  $\frac{S_2}{R} = 2,6517$ ;  $\frac{S_3}{R} = 1,4104$ ; по уравнениям (II.177) — (II.178) вы-

числяем  $\Phi_{ж.р}^* = 18,1416 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  и  $S_{ж.р} = 19,6829 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  и окончательно для  $5000^\circ \text{ К}$  получаем для  $\text{CO}_2$ :

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (1,1386 + 2 \cdot 1,7447 + 0,7106) + 18,1416 = 28,7508 \text{ кал/моль}\cdot\text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (1,9580 + 2 \cdot 2,6517 + 1,4104) + 19,6829 = 36,9160 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}.$$

Согласно значениям молекулярных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$ , приведенным в табл. 33,  $\nu_1 = 3656,65 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2 = 1594,78 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_3 = 3755,79 \text{ см}^{-1}$ ;  $ABC = 3755,36 \text{ см}^{-3}$  и  $\sigma = 2$ . По таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора находим:  $\frac{\Phi_1^*}{R} = 0,4295$ ;  $\frac{\Phi_2^*}{R} = 0,9996$ ;  $\frac{\Phi_3^*}{R} = 0,4145$ ;  $\frac{S_1}{R} = 0,9940$ ;  $\frac{S_2}{R} = 1,7876$ ;  $\frac{S_3}{R} = 0,9696$ ; по уравнениям (II.179) — (II.180) вычисляем  $\Phi_{ж.р}^* = 15,8856 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ ,  $S_{ж.р} = 18,8667 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , и окончательно для  $5000^\circ \text{ К}$  получаем для  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = 1,98726 (0,4295 + 0,9996 + 0,4145) + 15,8856 = 19,5493 \text{ кал/моль}\cdot\text{град},$$

$$S_{\text{кол. вр}} = 1,98726 (0,9940 + 1,7876 + 0,9696) + 18,8667 = 26,3213 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}.$$

**Метод Гордона**<sup>1</sup>. Если известны постоянные ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний и вращения многоатомных молекул, для расчета термодинамических функций может быть использован метод, аналогичный методу Гордона и Барнес для двухатомных молекул (см. стр. 84), в котором поправки на ангармоничность колебаний и взаимодействие вращения и колебаний вычисляются по вспомогательным таблицам. Соответствующие формулы для расчета колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций газов, молекулы которых не имеют вырожденных колебаний, были получены Гордоном [1800]:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = R \left\{ \sum_{n=1} \ln Q_{\text{кол}}(n) + \ln q'_0 - \ln \sigma + \sum_{n=1} a_n \bar{v}_n + \sum_{n=1} b_{nn} \bar{v}_n^2 + \sum_{n=1} \sum_{m>n} c_{nm} \bar{v}_n \bar{v}_m + \right. \\ \left. + \sum_{n=1} \sum_{m>n} y_{mn} \bar{v}_n \bar{v}_m + \frac{1}{12} \left( 2\sigma_A + 2\sigma_B + 2\sigma_C - \frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_C} - \frac{\sigma_B \sigma_C}{\sigma_A} - \frac{\sigma_A \sigma_C}{\sigma_B} \right) \right\}, \quad (\text{II.185})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = R \left\{ \sum_{n=1} \frac{S_{\text{кол}}(n)}{R} + \ln q'_0 + \frac{3}{2} - \ln \sigma + \sum_{n=1} a_n \bar{s}_n + \sum_{n=1} b_{nn} \bar{s}_n^2 + \right. \\ \left. + \sum_{n=1} \sum_{m>n} c_{nm} (\bar{s}_n \bar{v}_m + \bar{s}_m \bar{v}_n - \bar{v}_n \bar{v}_m) + \sum_{n=1} \sum_{m>n} y_{mn} (\bar{s}_n \bar{v}_m + \bar{s}_m \bar{v}_n - 2\bar{v}_n \bar{v}_m) \right\}. \quad (\text{II.186})$$

Величины  $\ln Q_{\text{кол}}(n)$ ;  $\frac{S_{\text{кол}}(n)}{R}$ ;  $\bar{v}_n$ ;  $\bar{v}_n^2$ ;  $\bar{s}_n$  и  $\bar{s}_n^2$  находятся интерполированием по таблицам Гордона и Барнес для каждого колебания, так же как для двухатомных молекул, как функции  $\frac{\theta_n}{T} = \frac{hc}{kT} (\omega_n - x_{nn}) = \frac{hc}{kT} \omega_n^*$  и  $x_n = \frac{x_{nn}}{\omega_n - x_{nn}}$  (величины  $\ln Q_{\text{кол}}(n)$  и  $S_{\text{кол}}(n)/R$  находятся по двум таблицам каждая (см. стр. 86))<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В этом и следующем разделах приводится ряд соотношений, отсутствующих в оригинальных работах Гордона и Касселя. Эти соотношения были получены Л. В. Гурвичем при подготовке первого издания настоящего Справочника.

<sup>2</sup> Последний член в уравнении (II.185) является поправкой в статистической сумме жесткого асимметричного волчка (см. примечание на стр. 113). В оригинальной работе Гордона в аналогичной формуле вместо этого члена было использовано менее точное выражение

$$\frac{\sigma_{BC}}{3} - \frac{1}{12} \frac{\sigma_B \sigma_C}{\sigma_A}, \quad \text{где } \sigma_{BC} = \sqrt{\sigma_B \sigma_C}.$$

Остальные величины, входящие в уравнения (II.185) — (II.186), находятся по формулам:

$$q'_0 = \sqrt{\frac{\pi}{A_0 \cdot B_0 \cdot C_0} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3}, \quad (\text{II.187})$$

$$a_n = \frac{1}{2} \left[ \frac{\alpha_n^A}{A_0} + \frac{\alpha_n^B}{B_0} + \frac{\alpha_n^C}{C_0} \right], \quad (\text{II.188})$$

$$b_{nn} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\alpha_n^A \alpha_n^B}{A_0 B_0} + \frac{\alpha_n^A \alpha_n^C}{A_0 C_0} + \frac{\alpha_n^B \alpha_n^C}{B_0 C_0} + \frac{3}{2} \left[ \left(\frac{\alpha_n^A}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_n^B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_n^C}{C_0}\right)^2 \right] \right\}, \quad (\text{II.189})$$

$$c_{nm} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\alpha_n^A \alpha_m^B + \alpha_m^A \alpha_n^B}{A_0 B_0} + \frac{\alpha_n^A \alpha_m^C + \alpha_m^A \alpha_n^C}{A_0 C_0} + \frac{\alpha_n^B \alpha_m^C + \alpha_m^B \alpha_n^C}{B_0 C_0} + 3 \left[ \frac{\alpha_n^A \alpha_m^A}{A_0^2} + \frac{\alpha_n^B \alpha_m^B}{B_0^2} + \frac{\alpha_n^C \alpha_m^C}{C_0^2} \right] \right\}, \quad (\text{II.190})$$

$$y_{nm} = -\frac{hc}{kT} x_{nm} \quad (n < m), \quad (\text{II.191})$$

$$\sigma_A = \frac{hc}{kT} A_0, \quad (\text{II.192})$$

$$\sigma_B = \frac{hc}{kT} B_0, \quad (\text{II.193})$$

$$\sigma_C = \frac{hc}{kT} C_0. \quad (\text{II.194})$$

В этих формулах  $\omega_n$  — частоты колебаний,  $x_{nm}$  — постоянные ангармоничности,  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  — вращательные постоянные,  $\alpha_n^A$ ,  $\alpha_n^B$ ,  $\alpha_n^C$  — постоянные взаимодействия колебаний и вращения (см. § 4).

На основании работы Гордона [1803] можно также получить формулы для расчета колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций газов, молекулы которых линейны и, следовательно, имеют вырожденные колебания (без учета центробежного растяжения):

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{кол. вр}}^* &= R \left[ \sum_{n=1} \ln Q_{\text{кол.}(n)} + \ln q_0 + \frac{1}{3q_0} - \ln \sigma + \sum_{n=1} a_n \bar{v}_n + \sum_{n=1} b_{nn} \bar{v}_n^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=1} \sum_{m>n} c_{nm} \bar{v}_n \bar{v}_m + \sum_{n=1} \sum_{m>n} y_{nm} \bar{v}_n \bar{v}_m + \sum_n \frac{y_{ln}}{3} (\bar{v}_n^2 + 2\bar{v}_n) \right], \quad (\text{II.195}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{\text{кол. вр}} &= R \left[ \sum_{n=1} \frac{S_{\text{кол.}(n)}}{R} + \ln q_0 + 1 - \ln \sigma + \sum_{n=1} a_n \bar{s}_n + \sum_{n=1} b_{nn} \bar{s}_n^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=1} \sum_{m>n} c_{mn} (\bar{s}_n \bar{v}_m + \bar{s}_m \bar{v}_n - \bar{v}_n \bar{v}_m) + \sum_{n=1} \sum_{m>n} y_{nm} (\bar{s}_n \bar{v}_m + \bar{s}_m \bar{v}_n - 2\bar{v}_n \bar{v}_m) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_n \frac{y_{ln}}{3} (\bar{s}_n^2 - \bar{v}_n^2 + 2\bar{s}_n - 2\bar{v}_n) \right]. \quad (\text{II.196}) \end{aligned}$$

В этих формулах приняты следующие обозначения:

$$a_n = \frac{\alpha_n}{B_{000}}, \quad (\text{II.197})$$

$$b_{nn} = a_n^2, \quad (\text{II.198})$$

$$c_{nm} = \frac{\alpha_n \alpha_m}{B_{000}^2}, \quad (\text{II.199})$$

$$y_{ln} = -\frac{hc}{kT} (g_{nn} + B_{000}). \quad (\text{II.200})$$

Для невырожденных колебаний величины  $\ln Q_{\text{кол}(n)}$ ,  $\frac{S_{\text{кол}(n)}}{R}$ ,  $\bar{v}_n$ ,  $\bar{v}_n^2$ ,  $\bar{s}_n$  и  $\bar{s}_n^2$  находятся интерполированием по тем же таблицам, что для двухатомных и многоатомных нелинейных молекул, как функции  $\theta/T$  и  $x$ . Для дважды вырожденных колебаний Гордон [1803] составил таблицы значений  $\ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\bar{v}$  и  $\bar{v}^2$  для  $0,6 \leq \frac{\theta}{T} \leq 4$  через 0,1, при  $0 \leq x \leq 0,020$  через 0,0025 до  $\frac{\theta}{T} = 1,0$  и через 0,005 для  $1,0 \leq \frac{\theta}{T} \leq 4$ <sup>1</sup>. Значения  $\frac{S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$  для дважды вырожденных колебаний в таблицах Гордона не приводятся. При подготовке настоящего Справочника таблицы значений  $\ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\bar{v}$  и  $\bar{v}^2$  были вычислены вновь на электронной счетной машине и дополнены величинами  $\frac{S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$ . Эти таблицы составлены для значений  $0,05 \leq \theta/T \leq 6$  через 0,01 при  $0 \leq x \leq 0,025$  через 0,001<sup>2</sup>. При расчетах по новым таблицам значения  $\ln Q_{\text{кол}(n)}$  и  $S_{\text{кол}(n)}/R$  для дважды вырожденных колебаний, так же как для невырожденных колебаний, находятся как сумма двух составляющих: гармонического осциллятора и поправки на ангармоничность. В отличие от невырожденных колебаний для дважды вырожденных колебаний берутся удвоенные значения составляющих гармонического осциллятора.

Метод Гордона для вычисления термодинамических функций многоатомных газов предполагает, что суммы по колебательным состояниям в выражении для  $Q_{\text{кол.вр}}$  имеют конечные верхние пределы, причем максимальные значения колебательных квантовых чисел определяются, как и для двухатомных молекул, соотношением

$$v_{n, \max} \approx \frac{1}{2x_n} \quad (\text{II.201})$$

для каждого колебания. В статистических суммах по вращательным состояниям принимается, что  $J_{\max} = \infty$ .

**Пример.** Рассмотрим расчет значений  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$  для  $\text{CO}_2$  при  $5000^\circ \text{K}$  по методу Гордона. Согласно значениям молекулярных постоянных  $\text{CO}_2$ , приведенным в табл. 132,  $\omega_1^* = 1347,26 \text{ см}^{-1}$ ;  $\omega_2^* = 667,77 \text{ см}^{-1}$ ;  $\omega_3^* = 2374,07 \text{ см}^{-1}$ ;  $\frac{\theta_1}{T} = \frac{1938,03}{T}$ ;  $\frac{\theta_2}{T} = \frac{960,59}{T}$ ;  $\frac{\theta_3}{T} = \frac{3415,10}{T}$ ;  $x_1 = 0,0016329$ ;  $x_2 = 0,0011231$ ;  $x_3 = 0,0052484$ ;  $q_0 = 1,781568 \cdot T$ ;  $\frac{1}{3q_0} = \frac{0,18710}{T}$ ;  $d_0 = 1,096 \cdot 10^{-6} T$ ;  $y_{11} = -\frac{2,04296}{T}$ ;  $y_{12} = -\frac{5,40876}{T}$ ;  $y_{13} = \frac{26,66979}{T}$ ;  $y_{23} = \frac{17,95248}{T}$ ;  $a_1 = 2,79344 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_2 = -1,87084 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_3 = 7,86776 \cdot 10^{-3}$ ;  $b_{11} = 7,80331 \cdot 10^{-6}$ ;  $b_{22} = 3,50004 \cdot 10^{-6}$ ;  $b_{33} = 6,19016 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_{12} = -1,04521 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_{13} = 4,39562 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_{23} = -2,94386 \cdot 10^{-5}$ .

При  $5000^\circ \text{K}$   $q_0 = 8907,9$ ;  $\frac{1}{3q_0} = 0,0000$ ;  $d_0 = 0,0055$ ;  $y_{11} = -0,00041$ ;  $y_{12} = -0,00109$ ;  $y_{13} = 0,00533$ ;  $y_{23} = 0,00359$ .

По таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора находим:  $\frac{\Phi_1^*}{R} = 1,1353$ ;  $\frac{\Phi_2^*}{R} = 1,7442$ ;  $\frac{\Phi_3^*}{R} = 0,7034$ ;  $\frac{S_1}{R} = 1,9540$ ;  $\frac{S_2}{R} = 2,6512$  и  $\frac{S_3}{R} = 1,4004$  как функции  $\frac{\theta}{T}$ . По таблицам значений  $\Delta \ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{R}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$ ,  $\bar{s}^2$  (как функций  $\frac{\theta}{T}$  и  $x$ ) для невырожденных колебаний находим:  $\Delta \ln Q_{\text{кол}(1)} = 0,0085$ ;  $\Delta \ln Q_{\text{кол}(3)} = 0,0154$ ;  $\bar{v}_1 = 2,158$ ;  $\bar{v}_3 = 1,069$ ;  $\bar{v}_1^2 = 11,60$ ;  $\bar{v}_3^2 = 3,43$ ;  $\frac{\Delta S_{\text{кол}(1)}}{R} = 0,0175$ ;  $\frac{\Delta S_{\text{кол}(3)}}{R} = 0,0327$ ;  $\bar{s}_1 = 4,800$ ;  $\bar{s}_3 = 2,581$ ;  $\bar{s}_1^2 = 34,45$ ;  $\bar{s}_3^2 = 11,67$ . По аналогичным таблицам для дважды вырожденных колебаний находим:  $\Delta \ln Q_{\text{кол}(2)} = 0,0346$ ;  $\bar{v}_2 = 9,836$ ;  $\bar{v}_2^2 = 157,57$ ;

<sup>1</sup> Величина  $\ln Q_{\text{кол}}$  в таблицах Гордона для дважды вырожденных колебаний вычисляется только по одной таблице, а не по двум, как для двухатомных молекул.

<sup>2</sup> Эти таблицы, наряду с другими вспомогательными таблицами, будут опубликованы отдельно.

$\frac{\Delta S_{\text{кол}}^{(2)}}{R} = 0,0732$ ;  $\bar{s}_2 = 21,058$ ;  $\bar{s}_2^2 = 508,47$ . Подставляя все необходимые величины в уравнения (II.195) и (II.196), получим окончательно для  $5000^\circ \text{K}$ :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{кол. вр}}^* &= 1,98726 (1, 1438 + 3,5230 + 0,7188 + 9,0947 + 0,0000 - 0,6931 + 0,0055 + \\ &+ 0,0060 + 0,0084 - 0,0184 + 0,0001 + 0,0006 + 0,0002 - 0,0002 + 0,0001 - \\ &- 0,0003 - 0,0229 + 0,0123 + 0,0378 - 0,0248) = 27,4075 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \\ S_{\text{кол. вр}} &= 1,98726 (1,9715 + 5,3756 + 1,4331 + 9,0947 + 1 - 0,6931 + 0,0110 + \\ &+ 0,0134 - 0,0394 + 0,0203 + 0,0003 + 0,0018 + 0,0007 - 0,0007 + 0,0004 - \\ &- 0,0011 - 0,0542 + 0,0324 + 0,0965 - 0,0523) = 36,1898 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

**Метод Касселя.** Кассель [2332] предложил для расчета колебательно-вращательной суммы по состояниям трехатомных линейных молекул уравнение

$$Q_{\text{кол. вр}} = \frac{1}{\sigma} \frac{q_0}{(1-z_1)(1-z_2)^2(1-z_3)} \alpha. \quad (\text{II.202})$$

Поправка  $\alpha$  может быть вычислена по формуле

$$\alpha = \sum_{i, j, k} Y_{ijk} \Pi_{ijk} \quad (i + j + k \geq 0), \quad (\text{II.203})$$

где

$$Y_{ijk} = \sum_{i=0, j=0, k=0} C_{\alpha\beta\gamma} \Gamma_{i-\alpha, j-\beta, k-\gamma}; \quad (\text{II.204})$$

$C_{\alpha\beta\gamma}$  — коэффициенты разложения в ряд Тейлора экспоненциалов, содержащих постоянные ангармоничности:

$$\exp\left[\sum_n \sum_{m>n} \left(-\frac{hc}{kT} x_{nm} v_n v_m\right)\right] = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} C_{\alpha\beta\gamma} v_1^\alpha v_2^\beta v_3^\gamma; \quad (\text{II.205})$$

так,

$$\begin{aligned} C_{000} &= 1, \\ C_{100} &= C_{010} = C_{001} = 0, \\ C_{200} &= -\frac{hc}{kT} x_{11}, \\ C_{020} &= -\frac{hc}{kT} x_{22}, \\ C_{002} &= -\frac{hc}{kT} x_{33}; \end{aligned}$$

величины  $\Gamma$  определяются следующим соотношением:

$$\Gamma_{\psi, \varphi, \xi} = \sum_{x=0}^{x=4} M_x L_{\psi, \varphi, \xi}, \quad (\text{II.206})$$

где

$$\begin{aligned} M_1 &= -\frac{10k_1 + 8k_2}{15}, \\ M_2 &= -\frac{5k_1 - 8k_2}{15}, \end{aligned}$$

$$M_3 = \frac{4}{5} k_2; \quad M_4 = \frac{1}{5} k_2,$$

$$k_1 = g + \frac{1}{q_0}, \quad k_2 = \frac{g^2}{2} + \frac{g}{q_0},$$

$$g = \frac{hc}{kT} g_{22}.$$

Величины  $L$  в уравнении (II.206) являются коэффициентами ряда, полученного в результате разложения  $B_{v_1 v_2 v_3}$  по степеням  $v$ :

$$L_{\psi, \varphi, \xi} = \frac{(\psi + \varphi + \xi)!}{\psi! \varphi! \xi!} \cdot \frac{\alpha_1^\psi \cdot \alpha_2^\varphi \cdot \alpha_3^\xi}{B_{000}^{(\psi + \varphi + \xi)}}, \quad (\text{II.207})$$

г. е.  $L_{000} = 1$ ,  $L_{100} = \frac{\alpha_1}{B_{000}}$ ,  $L_{110} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{B_{000}^2}$  и т. д.

Величина  $\Pi_{ijk}$  в выражении (II.203) имеет вид

$$\Pi_{ij} = f_i^{(1)} F_j^{(2)} f_k^{(3)}, \quad (\text{II.208})$$

где  $f_i^{(1)}$  и  $f_k^{(3)}$  (индекс справа сверху обозначает номер колебания) соответствуют невырожденным колебаниям и вычисляются по уравнениям, приведенным на стр. 89 для двухатомных молекул;  $F_j^{(2)}$ , соответствующее вырожденному колебанию, равно

$$F_j^{(2)} = (f_{j+1}^{(2)} + f_j^{(2)}) (1 - z_2). \quad (\text{II.209})$$

Окончательные формулы для расчета по методу Касселя колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций газов, состоящих из трехатомных линейных молекул, могут быть представлены следующим образом:

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = \Phi_{\text{ж. р. г. о}}^* + R \ln \alpha, \quad (\text{II.210})$$

$$S_{\text{кол. вр}} = S_{\text{ж. р. г. о}} + R \left( \ln \alpha + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \alpha \right), \quad (\text{II.211})$$

где  $\Phi_{\text{ж. р. г. о}}^*$  и  $S_{\text{ж. р. г. о}}$  — соответствующие составляющие, вычисленные в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, а

$$T \frac{\partial}{\partial T} \ln \alpha = T \frac{\partial}{\partial T} \Delta + \dots, \quad (\text{II.212})$$

где  $\Delta = 1 - \alpha$ .

В методе Касселя верхние пределы в суммах по  $v$  и  $J$ , так же как и для двухатомных молекул, принимаются равными бесконечности.

**Метод Пеннингтона и Коба.** Метод расчета термодинамических функций многоатомных газов Пеннингтона и Коба [3221] пригоден как для линейных молекул, так и для молекул типа симметричного, асимметричного и сферического волчка и позволяет учитывать ангармоничность колебаний, а также взаимодействие колебаний и вращения. Для  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  формула для расчета по методу Пеннингтона и Коба имеет вид

$$\Phi_{\text{кол. вр}}^* = \Phi_{\text{ж. р. г. о}}^* + R \left[ \sum_n d_n r_n^1 \varphi_n + \frac{1}{2} \sum_n d_n (d_n + 1) X_{nn}^4 \varphi_n + \sum_{n < m} d_n d_m X_{nm}^7 \varphi_n^8 \varphi_m \right], \quad (\text{II.213})$$

где  $d_n$  — степень вырождения  $n$ -го колебания,

$$X_{nn} = - \frac{x_{nn} + g_n t^3}{v_n}, \quad (\text{II.214})$$

$$X_{nm} = - \frac{x_{nm}}{V v_n v_m}, \quad (\text{II.215})$$

${}^k\varphi_n$  — функции  $\frac{\theta_n}{T} = \frac{hc}{kT} \nu_n$ ,  $\nu_n$  — основная частота (в  $cm^{-1}$ )  $n$ -го колебания; величины  ${}^k\varphi_n$  табулированы в работе Пеннингтона и Коба для значений  $\frac{\theta_n}{T} = \frac{hc}{kT} \nu_n$  от 0,20 до 10,00 и  $k$  от 1 до 11;  $r_n$  — функции постоянных взаимодействия колебаний и вращения; для молекул различных типов величины  $r_n$  определяются следующими соотношениями.

$$I. \text{ Линейные молекулы } r_n = b_n + b_n^2. \quad (II.216)$$

$$II. \text{ Сферические волчки } r_n = \frac{3b_n}{2} + \frac{15b_n^2}{8}. \quad (II.217)$$

$$III. \text{ Симметричные волчки } r_n = \frac{3b_n}{2} + \frac{15b_n^2}{8}. \quad (II.218)$$

$$IV. \text{ Асимметричные волчки } r_n = \frac{a_n + b_n + c_n}{2} + \frac{a_n^2 + b_n^2 + c_n^2}{4} + \frac{(a_n + b_n + c_n)^2}{4}. \quad (II.219)$$

В формулах (II.216) — (II.219)  $a_n, b_n, c_n$  — коэффициенты в разложениях

$$A_{v_1 v_2 \dots} = A_{000} - \Sigma a_n \nu_n, \quad B_{v_1 v_2 \dots} = B_{00} - \Sigma b_n \nu_n,$$

$$C_{v_1 v_2 \dots} = C_{000} - \Sigma c_n \nu_n,$$

т. е.

$$a_n = \frac{\alpha_n^A}{A_{000}}; \quad b_n = \frac{\alpha_n^B}{B_{000}}; \quad c_n = \frac{\alpha_n^C}{C_{000}}.$$

Из приведенных формул видно, что метод Пеннингтона и Коба, по существу, является распространением метода Майера и Гепперт-Майер на многоатомные молекулы и, следовательно, не имеет преимуществ в отношении точности расчета по сравнению с методом Кас-селя, а тем более с методом Гордона.

**Учет центробежного растяжения.** В изложенных выше приближенных методах расчета колебательно-вращательных составляющих термодинамических функций многоатомных газов предполагалось, что центробежное растяжение молекул при вращении отсутствует. Влияние этого эффекта на энергию вращательных состояний многоатомных молекул изучено недостаточно полно.

Впервые метод учета центробежного растяжения для многоатомных газов в общем виде был разработан Вильсоном [4287], который предложил для статистической суммы по состояниям нежесткой молекулы выражение вида

$$Q_{вр} = Q_{ж.р} (1 + \rho_1 T), \quad (II.220)$$

где  $Q_{ж.р}$  — статистическая сумма по состояниям жесткого ротатора,  $\rho_1$  — постоянная величина, характеризующая центробежное растяжение данной молекулы при вращении.

Хачкурузов и Милевская [448] показали, что уравнение (II.220) является первым приближением и что выражение, стоящее в скобках, должно быть дополнено членами, пропорциональными более высокой степени  $T$ :

$$Q_{вр} = Q_{ж.р} (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2). \quad (II.221)$$

На основании уравнения (II.221) соответствующие составляющие термодинамических функций имеют вид

$$\Phi_{вр}^* = \Phi_{ж.р}^* + R \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2), \quad (II.222)$$

$$S_{вр} = S_{ж.р} + R \left[ \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2) + \frac{\rho_1 T + 2\rho_2 T^2}{1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2} \right]. \quad (II.223)$$

Для линейных молекул и молекул типа сферического волчка, так же как для двухатомных молекул,

$$\rho_1 = \frac{d_0}{T}, \quad (\text{II.224})$$

$$\rho_2 = \frac{3d_0^2}{T}, \quad (\text{II.225})$$

где  $d_0$  непосредственно связано с постоянной центробежного растяжения молекулы  $D_0$ :

$$d_0 = \frac{2D_0}{B_0^2} \cdot \frac{kT}{hc}.$$

Подставляя (II.224) и (II.225) в уравнения (II.222) и (II.223) и разлагая выражение  $\ln(1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2)$  в степенной ряд, можно получить более простые формулы для учета центробежного растяжения в случае линейных молекул или молекул типа сферического волчка:

$$\Phi_{\text{вр}}^* = \Phi_{\text{ж.р}}^* + R(d_0 + 2,5d_0^2), \quad (\text{II.226})$$

$$S_{\text{вр}} = S_{\text{ж.р}} + R(2d_0 + 7,5d_0^2). \quad (\text{II.227})$$

Для симметричных волчков Юнгман [474] показал, что постоянные  $\rho_1$  и  $\rho_2$  могут быть выражены через постоянные центробежного растяжения  $D_J$ ,  $D_{JK}$  и  $D_K$ :

$$\rho_1 = \frac{1}{4} \frac{k}{hc} \left[ \frac{8}{B_0^2} D_J + \frac{4}{B_0 C_0} \left( D_J + \frac{1}{2} D_{JK} \right) + \frac{3}{C_0^2} (D_J + D_{JK} + D_K) \right], \quad (\text{II.228})$$

$$\rho_2 = \frac{3}{32} \left( \frac{k}{hc} \right)^2 \left[ \frac{128}{B_0^4} D_J^2 + \frac{32}{B_0^3 C_0} (2D_J^2 + D_J D_{JK}) + \frac{8}{B_0^2 C_0^2} (6D_J^2 + 2D_J D_K + 6D_J D_{JK}) + \right. \\ \left. + \frac{20}{B_0 C_0^3} (2D_J^2 + D_{JK}^2 + 2D_J D_K + 3D_J D_{JK} + D_{JK} D_K) + \frac{35}{C_0^4} (D_J + D_{JK} + D_K)^2 \right]. \quad (\text{II.229})$$

Для молекул типа асимметричного волчка постоянные центробежного растяжения неизвестны. Вильсон [4287] предложил метод вычисления постоянной  $\rho_1$  в уравнении (II.220) через значения основных частот колебаний и моментов инерции молекулы. Хачкурузов и Милевская [448] развили и обобщили метод Вильсона и вывели аналогичные соотношения для расчета постоянной  $\rho_2$ . Поскольку эти соотношения имеют очень громоздкий вид, они не приводятся в настоящем Справочнике и могут быть найдены в работах [4287, 448, 449].

### § 13. УЧЕТ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗОВ

Существует большое число молекул, в которых имеет место вращение отдельных групп атомов (например,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ) вокруг одинарных связей, соединяющих эти группы с остальной частью молекулы (остовом). Такое вращение называется внутренним, а вращающаяся группа атомов — волчком. Внутреннее вращение редко бывает совершенно свободным: чаще всего в результате взаимодействия атомов волчка и остова происходит торможение вращения, причем при низких температурах это торможение настолько значительно, что вместо вращения волчок совершает крутильные колебания около положения равновесия. При высоких температурах внутреннее вращение отдельных групп становится практически свободным.

Для расчета термодинамических функций при наличии заторможенного внутреннего вращения необходимо знать потенциальную функцию внутреннего вращения. Питцер и Гуинн [3259] показали, что для случая симметричных волчков эта функция в хорошем приближении может быть представлена в виде

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos n\varphi), \quad (\text{II.230})$$

где  $V_0$  — высота потенциального барьера,  $n$  — число максимумов на потенциальной кривой и  $\varphi$  — угол поворота волчка относительно остова. Для случая асимметричных волчков вид потенциальной функции должен быть значительно сложнее, поскольку в этом случае высота различных максимумов, вообще говоря, неодинакова. Однако отсутствие законченных исследований по этому вопросу вынуждает использовать уравнение (II.230) в качестве потенциальной функции внутреннего вращения асимметричных волчков при условии, что  $V_0$  — эффективная высота потенциального барьера.

Рассмотрим метод расчета термодинамических функций газа, состоящего из молекул, в которых происходит заторможенное внутреннее вращение одного асимметричного волчка, разработанный в работах Питцера и Гуинна [3259] и Питцера [3255]<sup>1</sup>. (В случае нескольких волчков к каждому из них применяется тот же самый метод, что и в случае одного волчка, и составляющие термодинамических функций, обусловленные наличием внутренних вращений, суммируются по волчкам.) Расчет производится в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, за исключением того, что одна колебательная степень свободы, соответствующая крутильному колебанию, заменяется вращательной; соответствующий вклад в термодинамические функции обозначается как  $\Phi_{\text{зат.вр}}^*$  и  $S_{\text{зат.вр}}$ .

Величины  $\Phi_{\text{зат.вр}}^*$  и  $S_{\text{зат.вр}}$  определяются при помощи специальных таблиц, составленных Питцером и Гуинном [3259]. В этих таблицах приводятся разности между составляющими свободного и заторможенного внутреннего вращения в значениях термодинамических функций  $\Phi_{\text{св.вр}}^* - \Phi_{\text{зат.вр}}^*$  и  $S_{\text{св.вр}} - S_{\text{зат.вр}}$ . Эти величины приводятся в таблицах Питцера и Гуинна как функции от аргументов  $V_0/RT$  и  $1/Q_{\text{св.вр}}$ , где  $V_0$  — высота потенциального барьера (в кал/моль·град), а  $Q_{\text{св.вр}}$  — статистическая сумма по состояниям свободного внутреннего вращения, равная

$$Q_{\text{св.вр}} = \frac{1}{n} \frac{2\pi (2kTI_{\text{пр}})^{1/2}}{h}; \quad (\text{II.231})$$

где  $n$  — число максимумов на потенциальной кривой,  $I_{\text{пр}}$  — приведенный момент инерции волчка.

Соответствующие составляющие термодинамических функций имеют вид:

$$\Phi_{\text{св.вр}}^* = 2,28792 \lg T + 2,28792 \lg (I_{\text{пр}} \cdot 10^{40}) - 4,57584 \lg n - 2,5346, \quad (\text{II.232})$$

$$S_{\text{св.вр}} = 2,28792 \lg T + 2,28792 \lg (I_{\text{пр}} \cdot 10^{40}) - 4,57584 \lg n - 1,5410. \quad (\text{II.233})$$

Метод вычисления приведенного момента инерции асимметричного волчка разработан Питцером в работе [3255].

Для всей молекулы, имеющей массу  $M$ , включая вращающуюся группу в равновесном положении, находятся главные центральные оси инерции 1, 2, 3 и главные моменты инерции относительно этих осей  $I_A, I_B, I_C$ ; затем проводятся координатные оси волчка, так чтобы ось  $z$  совпадала с осью вращения волчка, ось  $x$  проходила через центр тяжести волчка и была перпендикулярна оси  $z$  и ось  $y$  проходила через точку пересечения осей  $x, z$  и была бы перпендикулярна к ним. Атомы волчка, лежащие на оси вращения  $z$ , из дальнейшего рассмотрения исключаются.

Если  $m_k$  — масса  $k$ -го атома волчка, то  $A = \sum_k m_k (x_k^2 + y_k^2)$  — момент инерции волчка относительно оси  $z$ ,  $B = \sum_k m_k x_k z_k$  и  $C = \sum_k m_k y_k z_k$  — произведения инерции,  $U = \sum_k m_k x_k$  — фактор несбалансированности волчка.

<sup>1</sup> Подробно методы учета внутреннего вращения в молекулах при вычислении термодинамических функций газов изложены в монографии Годнева [157].

Затем находятся направляющие косинусы осей  $x, y, z$  относительно осей 1, 2, 3:

$$\alpha^{1x} \alpha^{2x} \alpha^{3x}$$

$$\alpha^{1y} \alpha^{2y} \alpha^{3y}$$

$$\alpha^{1z} \alpha^{2z} \alpha^{3z}$$

Направление осей выбирается таким, чтобы обе системы были либо правыми, либо левыми. При этом определитель, составленный из направляющих косинусов, равен +1, что может служить для проверки правильности вычисления направляющих косинусов.

Обозначим вектор из центра тяжести молекулы в центр тяжести волчка через  $\mathbf{r}$ , а его проекции на главные оси инерции молекулы — через  $r^{(1)}, r^{(2)}, r^{(3)}$ . Тогда приведенный момент инерции одного асимметричного волчка имеет вид

$$I_{\text{пр}} = A - \sum_{i=1,2,3} \left[ \frac{(\alpha^{iy}U)^2}{M} + \frac{(\beta^{(i)})^2}{I_i} \right], \quad (\text{II.234})$$

где  $\beta^{(i)} = \alpha^{iz}A - \alpha^{ix}B - \alpha^{iy}C + U(\alpha^{i-1,y}r^{(i+1)} - \alpha^{i+1,y}r^{(i-1)})$ .

Индексы  $i, i-1$  и  $i+1$  могут принимать значения 1, 2, 3 (в циклическом порядке), поэтому индекс  $i-1$  в случае  $i=1$  равен 3, а индекс  $i+1$  в случае  $i=3$  равен 1.

Следует отметить, что для сбалансированного асимметричного волчка (т. е. волчка, у которого ось вращения совпадает с одной из главных осей инерции), а также для симметричного волчка выражение (II.234) приобретает более простой вид:

$$I_{\text{пр}} = A \left[ 1 - \sum_{i=1,2,3} \frac{A}{I_i} (\alpha^{iz})^2 \right]. \quad (\text{II.235})$$

Это уравнение приводится Питцером и Гуинном в работе [3259].

Формулы для расчета составляющих внутреннего вращения в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  в случае молекул с одним волчком имеют вид

$$\Phi_{\text{вн. вр}}^* = \Phi_{\text{св. вр}}^* - (\Phi_{\text{св. вр}}^* - \Phi_{\text{зат. вр}}^*) + 4,57584 \lg \frac{n}{\sigma_i}, \quad (\text{II.236})$$

$$S_{\text{нв. вр}} = S_{\text{св. вр}} - (S_{\text{св. вр}} - S_{\text{зат. вр}}) + 4,57584 \lg \frac{n}{\sigma_{i_1}}. \quad (\text{II.237})$$

В уравнениях (II.236) и (II.237)  $\sigma_i$  — число симметрии волчка относительно оси вращения. Напомним, что при таком способе учета внутреннего вращения составляющие крутильного колебания в значениях  $\Phi_{\text{г. о}}^*$  и  $S_{\text{г. о}}$  не учитываются.

#### § 14. УЧЕТ МУЛЬТИПЛЕТНОСТИ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ В ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДАХ РАСЧЕТА. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Выше были рассмотрены различные методы расчета колебательных и вращательных составляющих термодинамических функций многоатомных газов. Соответствующие уравнения были получены в предположении, что основные состояния молекул газа являются синглетными, а существованием возбужденных состояний можно пренебречь. Однако ряд многоатомных молекул, в том числе рассматриваемые в настоящем Справочнике, имеют свободные электроны и, следовательно, должны обладать мультиплетными электронными состояниями. Этому обстоятельству при расчетах термодинамических функций газов до последнего времени не уделялось должного внимания, и в большинстве работ вычисления проводились так, как будто основные состояния многоатомных молекул являются синглетными.

Так же как для двухатомных газов, наиболее простой метод учета мультиплетности электронных состояний молекул многоатомных газов сводится к включению в уравнение для

расчета  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  слагаемых  $R \ln p_M$ , где  $p_M$ — статистический вес соответствующего электронного состояния. Как отмечалось выше (см. стр. 58), для линейных многоатомных молекул принята та же систематика электронных состояний, что и для двухатомных молекул. Поэтому значения  $p_M$  для различных электронных состояний линейных многоатомных молекул могут быть найдены по табл. 7.

Статистические веса для некоторых типов электронных состояний нелинейных многоатомных молекул приведены в табл. 12. Следует, однако, отметить, что практически для всех

Таблица 12

Статистические веса некоторых электронных состояний нелинейных многоатомных молекул

| Тип состояния      | $^1A_1$ | $^2A_1$ | $^3A_1$ | $^1A_2$ | $^2A_2$ | $^3A_2$ | $^1B_1$ | $^2B_1$ | $^3B_1$ |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Статистический вес | 1       | 2       | 3       | 1       | 2       | 3       | 1       | 2       | 3       |

многоатомных радикалов, имеющих свободные электроны, электронные спектры не исследовались, и тип основного электронного состояния не установлен. В настоящем Справочнике всем электронным состояниям молекул, имеющих один свободный электрон, присвоен статистический вес 2 (за исключением  $VO_2$ ).

Ряд исследователей предполагал, что у некоторых многоатомных молекул или радикалов, например  $CH_2$  или  $C_3$ , возможны основные электронные состояния с двумя и более свободными электронами. До настоящего времени для соединений, рассматриваемых в Справочнике, это предположение не нашло себе подтверждения. В настоящем Справочнике принимается, что основные электронные состояния многоатомных молекул, имеющих четное число электронов, являются синглетными. Поскольку стабильные электронные состояния нелинейных молекул не могут быть вырождены, статистические веса основных состояний нелинейных молекул с четным числом электронов равны 1.

Постоянные мультиплетного расщепления для многоатомных молекул, как правило, неизвестны, и поэтому в расчетах термодинамических функций приходится ограничиваться включением в значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  величин  $R \ln p_M$ . Если постоянные мультиплетного расщепления многоатомной молекулы известны, влияние расщепления вращательных уровней на термодинамические функции газа может быть учтено путем преобразования уравнений для расчета  $Q_{вн}$ , так же как это было сделано для двухатомных газов. В частности, для газов, молекулы которых линейны, расчеты значений  $\Phi_{кол.вр}^*$  и  $S_{кол.вр}$  могут проводиться непосредственно по уравнениям, приведенным в § 9.

Для большинства простых многоатомных молекул сведения об их возбужденных электронных состояниях отсутствуют или носят разрозненный характер. Колебательные и вращательные постоянные молекул в возбужденных состояниях обычно неизвестны (за исключением нескольких простых молекул типа  $HCN$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCO$  и  $ClO_2$ ), а энергии этих состояний имеют величины порядка  $15\ 000$ — $20\ 000\ cm^{-1}$  и выше. Учитывая, что точность вычисления термодинамических функций многоатомных газов, как правило, ниже, чем двухатомных газов, для учета возбужденных состояний многоатомных молекул при всех температурах может быть применен метод, основанный на предположении, что колебательные и вращательные постоянные молекулы во всех электронных состояниях идентичны.

Тогда (аналогично тому, как это имеет место для двухатомных газов, см. уравнения (II.120) и (II.121))

$$\Phi_{вн}^* = \Phi_{кол.вр}^* + \Delta\Phi_{эл}^* = \Phi_{кол.вр}^* + R \ln(1 + \delta),$$

$$S_{вн} = S_{кол.вр} + \Delta S_{эл} = S_{кол.вр} + R \left[ \ln(1 + \delta) + \frac{1}{1 + \delta} T \frac{\partial}{\partial T} \delta \right],$$

где (см. стр. 103)

$$\delta = \sum_i \frac{p_i}{p_X} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right),$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} \delta = \sum_i \frac{p_i}{p_X} \cdot \frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right).$$

В тех случаях, когда переход молекулы в возбужденное состояние сопровождается изменением ее структуры и числа вращательных степеней свободы, можно уточнить приведенную формулу для  $\delta$ , так же как это было сделано для двухатомных газов (уравнение (II.125)) при учете различия постоянных молекул газа в основном и возбужденном состояниях. Тогда

$$\delta = \sum_i \frac{p_i}{p_X} \frac{\prod_n (1 - z_X)_n^{d_n}}{\prod_n (1 - z_i)_n^{d_n}} \cdot \frac{Q_{ж. п}^{(i)}}{Q_{ж. п}^{(X)}} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_{00}^{(i)}\right), \quad (\text{II.238})$$

где  $\frac{1}{(1 - z_i)_n}$  — составляющая  $n$ -го колебания молекулы в  $i$ -м электронном состоянии,  $d_n$  — степень вырождения  $n$ -го колебания; верхние пределы произведений по  $n$  для данной молекулы могут отличаться, если в одних состояниях молекула имеет линейную структуру, а в других — нелинейную, или меняется число вырожденных колебаний;  $Q_{ж. п}^{(i)} = \frac{kT}{hcB_0}$  для линейных молекул и  $Q_{ж. п}^{(i)} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3}$  для молекул остальных типов.

На основании изложенного соотношения для расчета термодинамических функций газов могут быть записаны в следующем виде:

$$\Phi_T^* = \Phi_{\text{пост}}^* + \Phi_{г. о}^* + \Phi_{ж. п}^* + R \ln \Sigma + R \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2) +$$

$$+ R \ln p_M + \Delta \Phi_{\text{эл}}^* + \Phi_{\text{вн. вр}}^*, \quad (\text{II.239})$$

$$S_T^{\circ} = S_{\text{пост}}^{\circ} + S_{г. о} + S_{ж. п} + R \left[ \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma \right] + R \ln p_M +$$

$$+ R \left[ \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2) + \frac{\rho_1 T + 2\rho_2 T^2}{1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2} \right] + \Delta S_{\text{эл}} + S_{\text{вн. вр}}, \quad (\text{II.240})$$

где  $R \ln \Sigma$  и  $RT \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  — поправки на ангармоничность колебаний и взаимодействие вращения и колебания. В зависимости от принятой методики расчета эти поправки могут быть вычислены по соотношениям (II.185), (II.186); (II.195), (II.196); (II.210), (II.211) или (II.213),  $R \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2)$  и  $R \left[ \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2) + \frac{\rho_1 T + 2\rho_2 T^2}{1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2} \right]$  — поправки на центробежное растяжение,  $R \ln p_M$ ,  $\Delta \Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  — поправки, учитывающие мультиплетность основного и наличие возбужденных электронных состояний молекул газа,  $\Phi_{\text{вн. вр}}^*$  и  $S_{\text{вн. вр}}$  — поправки, учитывающие внутреннее вращение молекул.

Необходимо напомнить, что, так же как в случае двухатомных молекул, в зависимости от принятого метода расчета величин  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  при нахождении  $\Phi_{г. о}^*$  и  $S_{г. о}$  по таблицам гармонического осциллятора значения  $\theta_n/T$  вычисляются по разным значениям частот: в методе Гордона  $\theta_n/T = \frac{hc}{kT} (\omega_n - x_{nn})$ , в методе Касселя  $\theta_n/T = \frac{hc}{kT} \omega_n^0$  и в методе Пеннингтона и Коба  $\theta_n/T = \frac{hc}{kT} \nu_n$ . При вычислениях в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор постоянные  $\omega_n$  и  $\omega_n^0$  неизвестны и расчеты проводятся для  $\theta/T = \frac{hc}{kT} \nu_n$ , принимая  $R \ln \Sigma$ ,  $R \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2)$  и их производные равными нулю.

Соотношения (II.239) — (II.240) можно преобразовать, объединив поступательные составляющие и составляющие жесткого ротатора.

Тогда для линейных молекул

$$\Phi_T^* = \Phi_{г. о}^* + 16,01544 \lg T + C_\Phi + 1,98726 (\ln \Sigma + \rho_1 T + 2,5 \rho_2 T^2) + \Delta \Phi_{эл}^*, \quad (II.241)$$

$$\begin{aligned} S_T^\circ &= S_{г. о} + 16,01544 \lg T + C_S + \\ &+ 1,98726 \left( \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma + 2 \rho_1 T + 7,5 \rho_2 T^2 \right) + \Delta S_{эл}, \end{aligned} \quad (II.242)$$

для нелинейных молекул

$$\Phi_T^* = \Phi_{г. о}^* + 18,30336 \lg T + C'_\Phi + 1,98726 (\ln \Sigma + \rho_1 T + 2,5 \rho_2 T^2) + \Delta \Phi_{эл}^* + \Phi_{вн. вр}^*, \quad (II.243)$$

$$\begin{aligned} S_T^\circ &= S_{г. о} + 18,30336 \lg T + C'_S + \\ &+ 1,98726 \left( \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma + 2 \rho_1 T + 7,5 \rho_2 T^2 \right) + \Delta S_{эл} + S_{вн. вр}, \end{aligned} \quad (II.244)$$

где

$$C_\Phi = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg \frac{q_0}{T} + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 7,2836, \quad (II.245)$$

$$C_S = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg \frac{q_0}{T} + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 0,3281, \quad (II.246)$$

$$C'_\Phi = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg \frac{q'_0}{T^{3/2}} + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 7,2836, \quad (II.247)$$

$$C'_S = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg \frac{q'_0}{T^{3/2}} + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) + 0,6655. \quad (II.248)$$

Если вращательные постоянные молекул газа неизвестны и расчет проводится на основании главных моментов инерции, уравнения (II.245) — (II.248) принимают вид (с принятыми в Справочнике значениями физических постоянных):

$$C_\Phi = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg (I \cdot 10^{39}) + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 10,0519, \quad (II.249)$$

$$C_S = 6,86376 \lg M + 4,57584 \lg (I \cdot 10^{39}) + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 3,0964, \quad (II.250)$$

$$C'_\Phi = 6,86376 \lg M + 2,28792 \lg (I_A \cdot I_B \cdot I_C \cdot 10^{117}) + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 10,2986, \quad (II.251)$$

$$C'_S = 6,86376 \lg M + 2,28792 \lg (I_A \cdot I_B \cdot I_C \cdot 10^{117}) + 4,57584 (\lg p_M - \lg \sigma) - 2,3495. \quad (II.252)$$

В заключение следует напомнить, что при отсутствии внутреннего вращения

$$\Phi_{г. о}^* = \sum_{n=1}^{n=a} d_n (\Phi_{г. о}^*)_n, \quad S_{г. о} = \sum_{n=1}^{n=a} d_n (S_{г. о})_n,$$

где для линейных молекул  $a = 3N - 5 - \sum_{k=1}^{k=b} (d_k - 1)$ , для нелинейных молекул

$a = 3N - 6 - \sum_{k=1}^{k=b} (d_k - 1)$  и  $b$  — число вырожденных колебаний (см. стр. 59). В слу-

чае нелинейных молекул с внутренним вращением  $a = 3N - 6 - \sum_{k=1}^{k=b} (d_k - 1) - g$ , где

$g$  — число степеней свободы внутреннего вращения. Величины  $q_0/T$  и  $q'_0/T^{3/2}$  в уравнениях (II.245) — (II.248) равны соответственно  $\frac{k}{hcB_0}$  и  $\sqrt{\frac{\pi}{A_0B_0C_0}\left(\frac{k}{hc}\right)^3}$ , или  $\frac{1}{1,43879 \cdot B_0}$  и  $\sqrt{\frac{\pi}{A_0B_0C_0}\left(\frac{1}{1,43879}\right)^3}$ .

## Раздел 4. РАСЧЕТ ТАБЛИЦ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗОВ

### § 15. УЧЕТ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА И СПИНОВ ЯДЕР ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В предыдущих разделах при выводе формул для расчетов термодинамических функций газов предполагалось, что молекулы данного газа тождественны, в частности состоят из одних и тех же изотопов элементов, образующих эти молекулы. В действительности большое число элементов имеет по два и более стабильных изотопа, причем в ряде случаев (например, Cl, Br и др.) относительное содержание менее распространенного изотопа значительно (см. Приложение 1) и им нельзя пренебречь. Содержание в природе различных стабильных изотопов одного элемента практически постоянно. Газы, состоящие из молекул, образованных элементами, имеющими несколько изотопов, также имеют практически постоянный состав, соответствующий процентному содержанию в природе соответствующих изотопов. Газы с таким составом называются природной смесью изотопных молекул.

В настоящем Справочнике все газы, за исключением соединений дейтерия и трития, рассматриваются как природные смеси. Поэтому, строго говоря, для расчета термодинамических функций этих газов нельзя непосредственно применять формулы, выведенные в предыдущих разделах. Для определения термодинамических функций газа, являющегося природной смесью изотопных молекул, необходимо вычислить по этим формулам в отдельности термодинамические функции каждого газа, состоящего из тождественных изотопных молекул, умножить вычисленные значения на соответствующие молярные доли (пропорциональные процентному содержанию изотопных молекул), сложить полученные вклады и добавить к найденной сумме постоянную для данной изотопной смеси величину, учитывающую смещение нетождественных молекул (так называемую энтропию смешения). Описанный путь расчета громоздок и поэтому неудобен для практического использования при вычислениях таблиц термодинамических свойств газов. Однако можно прибегнуть к некоторым упрощениям, которые, по существу не снижая точности расчетов, позволяют свести вычисления к более простым и совершенно аналогичным тем расчетам, которые выполняются для газов, состоящих из тождественных молекул.

Если массы отдельных изотопов близки по величине, что справедливо для всех элементов, кроме наиболее легких (водорода, гелия и некоторых других), или если процентное содержание одного из изотопов преобладает (что имеет место для указанных выше легких элементов), термодинамические функции природной смеси изотопных молекул могут быть вычислены через термодинамические функции газа, состоящего из тождественных молекул, имеющих молекулярный вес и другие постоянные, являющиеся «усредненными» значениями постоянных молекул, образующих данную смесь.

Так, например, молекулярный вес газа, состоящего из молекул, отличающихся изотопным составом, имеющих молекулярные веса  $M_1, M_2, M_3, \dots$  и молярные доли  $x_1, x_2, x_3, \dots$  ( $\sum x_i = 1$ ), равен  $M = \sum_i x_i M_i$ . В общем случае

$$\lg \left( \sum_i x_i M_i \right) \neq \sum_i x_i \lg M_i. \quad (\text{II.253})$$

Однако при оговоренных выше условиях ( $M_1 \cong M_2 \cong M_3 \cong M_4 \dots$  или  $x_i \cong 1$ ), по существу выполняющихся для всех элементов, замена левой части неравенства (II.253) правой частью не приводит к ошибкам в значениях  $\Phi_{\text{пост}}^*$  и  $S_{\text{пост}}^0$ , превышающим 0,0005 кал/моль·град. Таким образом, поступательные составляющие термодинамических

функций газа, состоящего из различных изотопных молекул, могут вычисляться с точностью, достаточной для любых практических задач, по среднему молекулярному весу смеси, который тождествен молекулярному весу газа.

Составляющие внутримолекулярных степеней свободы также могут быть вычислены по усредненным значениям молекулярных постоянных. Энергии электронных состояний атомов и молекул практически не зависят от массы их ядер, и, следовательно, усредненные значения равны энергиям электронных состояний любых изотопных модификаций.

Усредненные значения вращательных и колебательных постоянных двухатомных молекул могут вычисляться по соотношениям (I.43). При этом постоянные условной молекулы, имеющей средний молекулярный вес изотопной смеси, вычисляются через величину  $\rho$  на основании постоянных для какой-либо одной ее изотопной модификации. Так, например, для изотопной смеси  $\text{BCl}$  усредненные значения постоянных являются постоянными условной молекулы  $\text{B}^{10,82}\text{Cl}^{35,457}$ , состоящей из гипотетических атомов бора с атомным весом 10,82 и хлора с атомным весом 35,457. Вычислив приведенную массу этой молекулы ( $\mu = 8,290181$ ), по соотношениям (I.43) и постоянным реальной молекулы  $\text{B}^{11}\text{Cl}^{35}$  ( $\mu = 8,373518$ ) можно найти усредненные значения постоянных  $\text{BCl}$ , используя значение  $\rho = 1,005014$ .

Вычисление составляющих внутримолекулярных степеней свободы по усредненным колебательным и вращательным постоянным, так же как вычисление поступательных составляющих, не является вполне точным. Однако во всех случаях, рассматриваемых в настоящем Справочнике, соответствующая ошибка в значениях термодинамических функций не превышает  $0,007 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$ , что представляется удовлетворительным.

В тех случаях, когда термодинамические функции газа вычисляются в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор, его молекулы могут рассматриваться как имеющие одинаковые постоянные и молекулярный вес, средний для изотопной смеси молекул газа. Такое упрощение не приводит к ошибкам в значениях термодинамических функций, превышающим общие ошибки метода. Следует, однако, отметить, что при оценке молекулярных постоянных, в частности при вычислении частот колебаний и произведений моментов инерции по соотношениям, приведенным в Приложениях 3 и 4, в настоящем Справочнике в расчетах принимаются значения атомных весов элементов для природной смеси их изотопов. Очевидно, что получаемые таким образом значения будут усредненными постоянными для природной смеси изотопных молекул.

Значения приведенного термодинамического потенциала и энтропии газа, вычисленные по усредненным молекулярным постоянным, являются практическими значениями этих функций (см. стр. 71). Полные значения термодинамических функций газа, состоящего из изотопных молекул, отличаются от практических значений, помимо составляющей ядерных спинов, на величины, обусловленные смешением изотопных молекул, а также различием их чисел симметрии. Разность между полными и практическими значениями термодинамических функций в настоящем Справочнике будет называться ядерной составляющей. Эта составляющая ( $S_{\text{яд}}$ ) одинакова в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  и равна нулю в значениях  $H_T^0 - H_0^0$ .

Согласно определению,

$$S_{\text{яд}} = S_{\text{см. из}} + S_{\text{я. с}} + S_{\text{сим}}. \quad (\text{II.254})$$

Величина энтропии смешения изотопов  $S_{\text{см. из}}$  вычисляется по соотношению

$$S_{\text{см. из}} = -R \sum_i x_i \ln x_i, \quad (\text{II.255})$$

где  $x_i$  — молярная доля  $i$ -й изотопной модификации молекул газа. Величина энтропии ядерных спинов  $S_{\text{я. с}}$  вычисляется по формуле

$$S_{\text{я. с}} = R \sum_i x_i \ln a_i, \quad (\text{II.256})$$

где  $\alpha_i$  — статистический вес  $i$ -й изотопной молекулы, который обусловлен спинами ее ядер.

В случае одноатомного газа

$$\alpha_i = 2I_i + 1, \quad (\text{II.257})$$

где  $I$  — спин ядра  $i$ -го изотопа. В случае двухатомного газа

$$\alpha_i = \alpha_1 \alpha_2, \quad (\text{II.258})$$

где  $\alpha_1 = 2I_1 + 1$ ,  $\alpha_2 = 2I_2 + 1$ , а  $I_1, I_2$  — спины ядер атомов, образующих молекулу. В случае многоатомного газа

$$\alpha_i = (\alpha_1^{n_1} \cdot \alpha_2^{n_2} \cdot \alpha_3^{n_3} \cdot \dots), \quad (\text{II.259})$$

где  $\alpha_1 = 2I_1 + 1$ ,  $\alpha_2 = 2I_2 + 1$ ,  $\dots$ ,  $I_1$  — спин ядра изотопа 1,  $n_1$  — число атомов изотопа 1 и т. д.

Величина  $S_{\text{сим}}$ , учитывающая различие чисел симметрии изотопных модификаций молекул, вычисляется по формуле

$$S_{\text{сим}} = -R (\sum x_i \ln \sigma_i - \ln \sigma), \quad (\text{II.260})$$

где  $\sigma_i$  — число симметрии  $i$ -й изотопной молекулы,  $\sigma$  — число симметрии гипотетической молекулы с усредненными значениями молекулярных постоянных.

Ядерная составляющая термодинамических функций газов практически не изменяется в рассматриваемом интервале температур. Эта составляющая одинакова для исходных и конечных продуктов химических реакций и не влияет на величину константы равновесия реакции.

В связи с этим при расчетах практических значений термодинамических функций газов, независимо от того, состоят ли газы из тождественных молекул или из смесей изотопов, ядерная составляющая  $S_{\text{яд}}$  не включается в величины  $\Phi_{\text{T}}^*$  и  $S_{\text{T}}^{\circ}$ .

Поскольку ядерная составляющая для исходных веществ и продуктов любой реакции одинакова, ее величина для любого газа может быть легко вычислена по соотношению

$$S_{\text{яд}} = R \sum_A n_A \left[ \sum_i x_{A,i} \ln (2I_{A,i} + 1) - \sum_i x_{A,i} \ln x_{A,i} \right], \quad (\text{II.261})$$

где, в отличие от уравнений (II.255)—(II.260),  $n_A$  — число атомов элемента  $A$  в молекуле,  $x_{A,i}$  и  $I_{A,i}$  — молярная доля и ядерный спин  $i$ -го изотопа элемента  $A$ . Суммирование ведется по всем элементам и их изотопам, входящим в состав молекулы данного газа.

Рассмотрим расчеты величины  $S_{\text{яд}}$  на ряде примеров.

1. Одноатомный хлор.

| Изотоп           | $x_i$ | $I_i$ | $\alpha_i$ |
|------------------|-------|-------|------------|
| $\text{Cl}^{35}$ | 0,754 | 3/2   | 4          |
| $\text{Cl}^{37}$ | 0,246 | 3/2   | 4          |

$$S_{\text{я.с}} = 4,57584 (0,754 \cdot 0,60206 + 0,246 \cdot 0,60206) = 2,7546 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{см. из}} = -4,57584 [0,754 (-0,12263) + 0,246 (-0,60901)] = 1,1087 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}.$$

Поскольку для одноатомного газа  $S_{\text{сим}} = 0$ , то  $S_{\text{яд}} = S_{\text{я.с}} + S_{\text{см. из}} = 3,8636 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}.$

## 2. Двухатомный хлор.

| Изотопная молекула              | $x_i^a$ | $\alpha_i$ | $\sigma_i$ |
|---------------------------------|---------|------------|------------|
| $\text{Cl}^{35} \text{Cl}^{35}$ | 0,5685  | 16         | 2          |
| $\text{Cl}^{35} \text{Cl}^{37}$ | 0,3710  | 16         | 1          |
| $\text{Cl}^{37} \text{Cl}^{37}$ | 0,0605  | 16         | 2          |

<sup>a</sup> Величины  $x_i$  вычисляются как члены бинома  $(x_{\text{Cl}^{35}} + x_{\text{Cl}^{37}})^2$  при  $x_{\text{Cl}^{35}} = 0,754$  и  $x_{\text{Cl}^{37}} = 0,246$ .

$$S_{\text{я.с}} = 4,57584 (0,5685 \cdot 1,20412 + 0,3710 \cdot 1,20412 + 0,0605 \cdot 1,20412) = 4,57584 \cdot 1,20412 = 5,5098 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{см.из}} = -4,57584 [0,5685 (-0,2453) + 0,3710 (-0,4306) + 0,0605 (-1,2182)] = 1,7067 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{сим}} = -4,57584 [0,5685 \cdot 0,30103 + 0,0605 \cdot 0,30103 - 0,30103] = 0,5110 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{яд}} = S_{\text{я.с}} + S_{\text{см.из}} + S_{\text{сим}} = 7,7275.$$

Нетрудно заметить, что полученное значение  $S_{\text{яд}} = 7,7275$  в точности равно удвоенному значению  $S_{\text{яд}}$  для атомарного хлора.

## 3. Четыреххлористый углерод.

| Изотопная молекула                  | $x_i^a$ | $\alpha_i$ | $\sigma_i$ |
|-------------------------------------|---------|------------|------------|
| $\text{CCl}_4^{35}$                 | 0,3232  | 256        | 12         |
| $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$   | 0,4216  | 256        | 3          |
| $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$ | 0,2065  | 256        | 2          |
| $\text{CCl}^{35}\text{Cl}_3^{37}$   | 0,0449  | 256        | 3          |
| $\text{CCl}_4^{37}$                 | 0,0037  | 256        | 12         |

<sup>a</sup> Величины  $x_i$  вычисляются как члены бинома  $(x_{\text{Cl}^{35}} + x_{\text{Cl}^{37}})^4$ .

$$S_{\text{я.с}} = 4,57584 (0,3232 \cdot 2,40824 + 0,4216 \cdot 2,20824 + 0,2065 \cdot 2,40824 + 0,0449 \cdot 2,40824 + 0,0037 \cdot 2,40824) = 4,57584 \cdot 2,40824 = 11,0197 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{см.из}} = -4,57584 [0,3232 (-0,4905) + 0,4216 (-0,3751) + 0,2065 (-0,6851) + 0,0449 (-1,3478) + 0,0037 (-2,4318)] = 4,57584 \cdot 0,2577 = 2,4146 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{сим}} = -4,57584 (0,3232 \cdot 1,07918 + 0,47712 + 0,2065 \cdot 0,30103 + 0,0449 \cdot 0,47712 + 0,0037 \cdot 1,07918 - 1,07918) = 4,57584 \cdot 0,44165 = 2,0209 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$S_{\text{яд}} = S_{\text{я.с}} + S_{\text{см.из}} + S_{\text{сим}} = 15,4552 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Таким образом, для  $\text{CCl}_4$   $S_{\text{яд}}$  в точности совпадает с учетверенным значением  $S_{\text{яд}}$  для атомарного хлора.

**§ 16. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ТАБЛИЦ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ.  
АППРОКСИМАЦИЯ ТАБЛИЦ УРАВНЕНИЯМИ.  
СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ФУНКЦИЯМ ГАЗОВ**

Термодинамические функции газов, приведенные в таблицах II тома настоящего Справочника, вычислены для природной смеси изотопов (исключение составляют D, T и их соединения) по методам, изложенным в предыдущих параграфах. Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  вычислялись (в *кал/моль·град*) непосредственно по уравнениям, приведенным в этих параграфах, а значения  $H_T^\circ - H_0^\circ$  (в *кал/моль*) находились по соотношению

$$H_T^\circ - H_0^\circ = T(S_T^\circ - \Phi_T^*). \quad (\text{II.262})$$

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для одноатомных газов вычислялись с пятью значащими цифрами после запятой и затем округлялись до четырех значащих цифр. Для двух- и многоатомных газов расчеты проводились с четырьмя значащими цифрами с последующим округлением до трех значащих цифр после запятой<sup>1</sup>.

В большинстве случаев такая точность является завышенной, и приведение лишних значащих цифр в значениях термодинамических функций оправдано только с точки зрения удобства интерполяции, а также для обеспечения внутренней согласованности последующих расчетов. В действительности точность вычисленных значений термодинамических функций зависит от метода расчета, а также от точности и полноты молекулярных постоянных, на основании которых выполнен расчет.

Во 2-й части I тома настоящего Справочника в разделах по расчетам термодинамических функций газов указан метод расчета функций для каждого газа, а также приведены величины погрешностей в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и 6000° К. Погрешности в значениях  $S_T^\circ$  обычно в 2—3 раза превышают величину погрешности в  $\Phi_T^*$  при той же температуре. На каждой таблице термодинамических свойств во II томе указан ее класс точности, определяемый величиной погрешности в значении  $\Phi_{3000}^*$  для данного газа (см. Введение второго тома).

**Оценка точности значений термодинамических функций.** Для одноатомных газов при  $T < \frac{I}{10}$ , где  $I$  — потенциал ионизации атома в  $\text{см}^{-1}$ , погрешности в значениях термодинамических функций, обусловленные неточностью метода расчета, пренебрежимо малы по сравнению с погрешностями, связанными с неточностью основных физических постоянных. При  $T > \frac{I}{10}$  более существенными становятся погрешности из-за неточности определения значений  $n_{\max}$ . В настоящем Справочнике принимается, что величина  $n_{\max}$  определяется с точностью  $\pm 1$ . Соответствующие погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  могут быть оценены сравнением результатов расчетов суммы (II.15) при значениях  $n_{\max} = k$  и  $n_{\max} = k + 1$ . Погрешности, возникающие в результате объединения электронных состояний и приближенной оценки неизвестных значений  $\nu_i$ , существенно ниже погрешности из-за неточности  $n_{\max}$  и могут быть вычислены при помощи соотношений (II.27).

Погрешность в значении  $\Phi_T^*$  одноатомного газа, обусловленная неточностью энергии возбуждения  $i$ -го электронного состояния, оценивалась в Справочнике по формуле

$$\delta\Phi_T^* = R \frac{\frac{p_i}{p_0} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right)}{1 + \frac{p_i}{p_0} \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right)} \cdot \frac{hc}{kT} \nu_i. \quad (\text{II.263})$$

Для двухатомных газов основным методом расчета термодинамических функций является метод Гордона и Барнес. Применение этого метода может привести к погрешностям в значениях термодинамических функций, обусловленным следующими причинами.

<sup>1</sup> В таблицах термодинамических функций двухатомных газов, вычислявшихся непосредственным суммированием, значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  до 10 000°К приведены с четырьмя значащими цифрами после запятой.

а) Неточность принятых в расчете значений молекулярных постоянных. Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$ , обусловленные неточностью частоты колебания  $\omega_e$  и вращательной постоянной  $B_e$ , оценивались по формуле

$$\delta\Phi_T^* = R \left[ \frac{(H_T - H_0)_{г.о.}}{RT} \cdot \frac{\Delta\omega_e}{\omega_e} + \frac{\Delta B_e}{B_e} \right]. \quad (\text{II.264})$$

Погрешности, обусловленные неточностью постоянной взаимодействия  $\alpha_1$  и постоянной центростремительного растяжения  $D_0$ , оценивались по формуле

$$\delta\Phi_T^* = R \left[ \frac{\Delta\alpha_1}{B_0} \bar{v} + \frac{2\Delta D_0}{B_0} q_0 \right]. \quad (\text{II.265})$$

Погрешности, обусловленные неточностью постоянной ангармоничности  $\omega_e x_e$ , оценивались как разность значений

$$R (\Delta \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2), \quad (\text{II.266})$$

соответствующих максимальным и минимальным значениям этой постоянной. Погрешность из-за неточности значения энергии возбуждения  $i$ -го электронного состояния оценивалась по формуле (II.263).

б) Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$ , обусловленные пренебрежением второй и более высокими постоянными ангармоничности, могут быть оценены на основании метода Броунштейна и Юркова (см. стр. 92). Если имеющиеся постоянные ангармоничности не согласуются с известным значением энергии диссоциации молекулы, то можно найти новое значение второй постоянной ангармоничности по соотношению

$$\omega_0 y_0 = \frac{2\omega_0 x_0 v_{\text{max}} - \omega_0}{3v_{\text{max}}^2}, \quad (\text{II.267})$$

где

$$v_{\text{max}} = \frac{\omega_0}{\omega_0 x_0} - \sqrt{\left(\frac{\omega_0}{\omega_0 x_0}\right)^2 - \frac{3D_0}{\omega_0 x_0}}, \quad (\text{II.268})$$

и по этому значению  $\omega_0 y_0$  оценить погрешность  $\Phi_T^*$  при помощи метода Броунштейна и Юркова<sup>1</sup>.

в) Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$ , обусловленные пренебрежением расщеплением вращательных уровней в мультиплетных электронных состояниях, могут быть оценены согласно уравнениям, приведенным в § 9, если только известна постоянная мультиплетного расщепления. В частности, для <sup>2</sup>П-состояний

$$\delta\Phi_T^* = R \exp\left(-\frac{hc}{kT} A\right). \quad (\text{II.269})$$

При расчете термодинамических функций двухатомных газов в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор погрешности из-за неточности исходных постоянных вычислялись по уравнению (II.264). Погрешности, обусловленные отклонением свойств молекул газа от модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор, могут быть определены, если известны или оценены по приближенным соотношениям постоянные  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_1$  и  $D_e$ <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Соотношения (II. 267) и (II.268) пригодны для оценки величины  $\omega_0 y_0$  только при условии  $\left(\frac{\omega_0}{\omega_0 x_0}\right)^2 > \frac{3D_0}{\omega_0 x_0}$ , т. е. когда энергия диссоциации молекулы превышает величину, полученную линейной экстраполяцией, менее чем на 25%.

<sup>2</sup> Приближенные значения этих постоянных для оценки погрешностей могут быть вычислены по соотношениям  $\omega_e x_e = \frac{\omega_e^2}{4D}$ ,  $\alpha_1 = \frac{6B}{\omega}$  и  $D = \frac{4B^3}{\omega^2}$  (см. стр. 54).

Тогда на основании соотношения (II.52)

$$\delta\Phi_T^* = R (\Delta \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1 \bar{v} + d_0). \quad (\text{II.270})$$

Расчеты термодинамических функций двухатомных газов до 20 000° К проводились по методу непосредственного суммирования. Погрешности вычисляемых по этому методу величин зависят только от точности исходных постоянных.

Термодинамические функции подавляющего большинства многоатомных газов из-за отсутствия данных о постоянных ангармоничности, взаимодействия колебания и вращения и постоянных центробежного растяжения были вычислены в приближении модели жесткий ротор — гармонический осциллятор.

Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  многоатомных газов, вычисленных в этом приближении, обусловленные неточностью принятых значений частот колебаний и вращательных постоянных (или главных моментов инерции), оценивались по соотношению

$$\delta\Phi_T^* = R \left\{ \sum_{n=1}^{n=a} d_n \left[ \frac{(H_T - H_0)_{\text{г.о}}}{RT} \right]_n \frac{\Delta\omega_n}{\omega_n} + \frac{\Delta(I_A I_B I_C)}{2I_A I_B I_C} \right\}. \quad (\text{II.271})$$

Погрешности термодинамических функций многоатомных газов, обусловленные использованием приближения модели жесткий ротор—гармонический осциллятор, не могут быть оценены достаточно точно, поскольку обоснованная оценка постоянных, учитывающих отклонения молекул газов от этой модели, невозможна. Сравнение расчетов термодинамических функций некоторых газов в приближении модели жесткий ротор — гармонический осциллятор с более точными расчетами, в которых учитывались ангармоничность колебаний, взаимодействие вращения и колебания и центробежное растяжение, показали, что поправки на три последних эффекта не превышают 10% от величины  $\Phi_{\text{г.о}}^*$ . В связи с этим в настоящем Справочнике при оценке точности термодинамических функций многоатомных газов, вычисленных в приближении модели жесткий ротор—гармонический осциллятор, принималось, что погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  из-за пренебрежения ангармоничностью колебаний и т. п. составляют 10% от величины  $\Phi_{\text{г.о}}^*$  при данной температуре.

**Составление уравнений, аппроксимирующих табулированные значения термодинамических функций.** Результаты расчетов термодинамических функций газов в современной литературе, как правило, представляются в виде таблиц, аналогичных табл. 1—380 II тома настоящего Справочника. Однако при решении ряда задач, в частности для расчетов составов сложных смесей реагирующих газов на электронных счетных машинах, использование табулированных значений термодинамических функций оказывается неудобным. В этих случаях удобнее пользоваться аналитическими функциями, описывающими значения термодинамических величин в некотором интервале температур.

Еще в первые годы развития статистических методов расчета термодинамических функций газов некоторые авторы (см. [1098а, 3821]) предлагали для уменьшения объема вычислений рассчитывать значения соответствующих величин только для отдельных опорных точек, а затем описывать их уравнениями типа

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (\text{II.272})$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (\text{II.273})$$

позволяющими вычислять эти величины для промежуточных температур. Годнев [155] предложил вычислять поправки на ангармоничность колебаний, центробежное растяжение и взаимодействие вращения и колебаний только для нескольких опорных температур, а затем аппроксимировать их значения интерполяционными уравнениями.

Однако интервал температур, для которого составлялись аналитические уравнения в указанных работах, был невелик, так же как требования к точности аппроксимации этими уравнениями значений термодинамических функций.

В настоящем Справочнике на основании значений термодинамических функций, табулированных в таблицах II тома, составлены аналитические уравнения, описывающие термодинамические свойства газов при температурах от 293,15 до 6000° К с точностью 0,002 — 0,005 кал/моль·град для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ . Следует отметить, что аппроксимация с указанной точностью значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  в таком широком интервале температур степенными рядами типа  $f(T) = \sum_{n=0} a_n T^n$  требует, чтобы ряд по степеням  $T$  включал члены до  $n = 15—17$ .

Из соотношений, рассмотренных в предыдущих разделах, видно, что в уравнения для расчета значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  через статистическую сумму и ее производные, помимо величин, пропорциональных  $T^n$  при  $n \geq 0$ , входят члены, пропорциональные  $\ln T$  и  $T^{-1}$ . Поэтому, если в уравнения для  $f(T)$  включить члены, пропорциональные  $\ln T$ ,  $T^{-1}$  и  $T^{-2}$ , число членов может быть существенно сокращено по сравнению с обычным степенным рядом  $\sum_{n=0} a_n T^n$ .

Можно показать, что при  $293 \leq T \leq 6000^\circ$  К введение в уравнения для аппроксимации значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  слагаемых, пропорциональных  $\ln T$ ,  $T^{-1}$  и  $T^{-2}$ , позволяет достигнуть указанной выше точности при обрыве ряда по степеням  $T$  при  $n = 7$ . В соответствии с этим в настоящем Справочнике значения  $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  аппроксимировались уравнениями

$$\Phi_T^* = \varphi \ln x + \sum_{n=-2}^{n=7} \varphi_n x^n, \quad (\text{II.274})$$

$$S_T^\circ = s \ln x + \sum_{n=-2}^{n=7} s_n x^n, \quad (\text{II.275})$$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = h \ln x + \sum_{n=-1}^{n=8} h_n x^n, \quad (\text{II.276})$$

где  $x = T \cdot 10^{-4}$ .

Поскольку значения  $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  являются простыми функциями  $\ln Q$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q$ , коэффициенты в уравнениях (II.274) — (II.276) связаны между собой следующими соотношениями:

$$s = \varphi, s_0 = \varphi + \varphi_0, s_n = (n + 1) \varphi_n \text{ при } n \neq 0; \quad (\text{II.277})$$

$$h = 0, h_1 = \varphi \cdot 10^4, h_n = (n - 1) \varphi_{n-1} \cdot 10^4 \text{ при } n \neq 1. \quad (\text{II.278})$$

Таким образом, для определения коэффициентов в этих уравнениях достаточно вычислить коэффициенты в уравнении для одной функции, после чего коэффициенты в других уравнениях находятся по соотношениям типа (II.277) и (II.278). В настоящем Справочнике коэффициенты в уравнениях (II.274) — (II.276) определялись через коэффициенты уравнения, описывающего значения  $S_T^\circ$ <sup>1</sup>. Коэффициенты уравнения (II.275) для каждого газа находились методом наименьших квадратов в результате решения системы из 59 нормальных уравнений<sup>2</sup> на быстродействующей электронной счетной машине. После того как коэффициенты  $S_n$  в уравнении (II.275) были определены, коэффициенты в уравнении (II.274) находились по соотношениям (II.277). Этот метод не позволял

<sup>1</sup> Коэффициенты в уравнении для  $S_T^\circ$  могут быть вычислены через коэффициенты в уравнении для  $\Phi_T^*$ .

Однако в этом случае точность аппроксимации значений  $S_T^\circ$  на краях температурного интервала оказывается недостаточной.

<sup>2</sup> В Справочнике термодинамические функции газов сосчитаны для 59 температур в области от 293,15 до 6000° К.

## Основные справочники по термодинамическим функциям газов

| № п/п | Справочник   | Авторы                               | Год издания      | № ссылки            | Рассмотренные соединения и температурный интервал   | Откуда взяты таблицы   |
|-------|--|--------------------------------------|------------------|---------------------|---|--|
| 1     | «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. I, II и III  | ред. М. Д. Тиличев                   | 1945, 1947, 1951 | [426], [427], [428] | Различные углеводороды до 1500° К   | Зайствованы из оригинальных работ                              |
| 2     | «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Series III   |                                      | 1947—1954        | [3680]              | Точно список таблиц неизвестен. Верхний предел температур до 5000° К  | Главным образом сосчитаны заново                               |
| 3     | «Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности»   | А. А. Введенский                     | 1949             | [119]               | Простые газы (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> ) — до 5000° К; алканы, алкены — до 1500° К   | Зайствованы из оригинальных работ                              |
| 4     | «High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds»                                    | К. К. Kelley                         | 1949             | [2363]              | Ряд неорганических соединений почти всех элементов до 2000° К   | Зайствованы из оригинальных работ и частично досчитаны         |
| 5     | «Свободные энергии органических соединений»  | В. В. Коробов, А. В. Фрост           | 1949             | [249]               | Алканы, алкены, алкины и ряд простых газов до 1000°, 1500°, 3000° и 5000° К   | Зайствованы из оригинальных работ                              |
| 6     | «The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics»  | Ed. by L. L. Quill                   | 1950             | [1093]              | Элементы и простые газы до 2000° К, галогениды всех элементов — до 1500° К  | Частично зайствованы, частично рассчитаны заново               |
| 7     | «General Method and Thermodynamic Tables for Computation of Equilibrium Composition and Temperature of Chemical Reactions» | V. M. Huff, S. Gordon, V. E. Morrell | 1951             | [2142]              | Al, B, C, Cl, F, Li, N, O, H, Ag и их соединения до 6000° К   | Главным образом сосчитаны заново                               |
| 8     | «Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées»   | M. G. Ribaud                         | 1952             | [3426]              | H, Cl, C, N, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N, OH, NO, CO, CO <sub>2</sub> — до 4000° К; CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , — до 3500° К; Cl <sub>2</sub> — до 3000° К; HCN, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> — до 2000° К; H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , COS — до 1800° К; N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> — до 1500° К, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — до 1000° К; а также ряд алканов и алкенов до 1500° К | Зайствованы из оригинальных работ и частично рассчитаны заново |

Таблица 13 (окончание)

| № п/п | Справочник   | Авторы   | Год издания | № ссылки | Рассмотренные соединения и температурный интервал  | Откуда взяты таблицы   |
|-------|--|--|-------------|----------|--|--|
| 9     | «Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds» | F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel                                   | 1953        | [3507]   | Простые газы (O, H, N, C, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , NO, CO, CO <sub>2</sub> ) — до 5000° K; углеводороды — до 1500° K             | В основном заимствованы из оригинальных работ                  |
| 10    | «Thermodynamik», Band III/1, III/2   | H. Zeise   | 1954, 1957  | [4384]   | Неорганические и простейшие органические соединения, для которых в литературе до 1954 г. были опубликованы таблицы термодинамических свойств                                     | Заимствованы из оригинальных работ                             |
| 11    | «Tables of Thermal Properties of Gases»  | J. Hilsenrath, C. Beckett, W. Benedict, L. Fano, H. Hoge, J. Masi, R. Nuttall, Y. Touloukian, H. Woolley | 1955        | [2076]   | Ar, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> до 5000° K  | В основном заимствованы из оригинальных работ                  |
| 12    | «Thermodynamic Properties of the Elements»   | D. R. Stull, G. C. Sinke   | 1956        | [3894]   | Простые вещества до 3000° K  | То же  |
| 13    | «Thermodynamic Functions of Gases»   | Ed. by F. Din  | 1956        | [1350]   | NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , Ar, воздух до температур не выше 1000° K | » »  |
| 14    | «Physico-Chemical Measurements at High Temperatures», p. 353                                     | Ed. by J. Bockris, J. L. White, J. D. Mackenzie  | 1959        | [2775]   | Элементы от H до U, простые вещества и большое число окислов, галогенидов, гидридов и нитридов до 5000° K  | » »  |
| 15    | «Термодинамические расчеты нефтехимических процессов»  | A. A. Введенский   | 1960        | [119a]   | Ряд органических и неорганических соединений до ~1500 и 5000° K соответственно   | Заимствованы из литературных данных, опубликованных до 1958 г. |

определить значение  $\varphi_{-1}$ , поскольку  $s_{-1} = 0$ . Для нахождения величины  $\varphi_{-1}$  по вычисленным значениям  $\varphi_n$  и соотношению (II.274) рассчитывались значения  $\Phi_T^*$  при 10 температурах от 400 до 2000° К, т. е. в той области температур, где вклад слагаемого  $\varphi_{-1}x^{-1}$  имеет максимальную величину. Найденные таким образом значения  $\Phi_T^*$  отличаются от приведенных в соответствующей таблице термодинамических функций на величину  $\varphi_{-1}x^{-1}$ . Следовательно, постоянная  $\varphi_{-1}$  может быть вычислена по соотношению  $\varphi_{-1} = \frac{\Delta(\Phi_T^*)}{x^{-1}}$ , где  $\Delta(\Phi_T^*)$  — разность между табулированными и вычисленными по аппроксимационному уравнению при  $\varphi_{-1} = 0$  значениями  $\Phi_T^*$ . Среднее между десятью рассчитанными значениями  $\varphi_{-1}$  принялось в качестве постоянной в уравнении (II.274).

Коэффициенты уравнения (II.276) могут быть найдены через коэффициенты уравнений (II.274) и (II.275) по соотношениям (II.278). Значения постоянных в уравнениях (II.274) — (II.276) для рассматриваемых в Справочнике газов приведены в табл. 381—383 II тома.

**Справочная литература по термодинамическим функциям газов.** За последние годы было опубликовано большое число справочников, содержащих таблицы термодинамических функций различных газов в широком интервале температур. Важнейшие из этих справочников перечислены в табл. 13, где дана их краткая характеристика (авторы, название, круг рассматриваемых соединений и т. д.). Большую группу составляют справочники по термодинамическим функциям углеводородов и их производных (Россини и др. [3507], Введенский [119, 119a], Коробов и Фрост [249], справочник под редакцией Тиличеева [425 — 427] и др.). В основном эти справочники составлены по данным, опубликованным в периодической литературе.

Из имеющихся в настоящее время справочников по термодинамическим свойствам неорганических веществ наиболее полными являются справочники, составленные Цейзе [4384] и Келли [2363]. Остальные справочники охватывают лишь отдельные группы соединений, например простые газы (Хилзенрат и др. [2076]), элементы (Сталл и Зинке [3894]), галогениды (Бруэр и др. [1093]) и т. д. Ряд справочников имеет специальное назначение, что накладывает определенный отпечаток на характер выбора рассматриваемых соединений. К таким изданиям относятся справочники, составленные Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142] и Рибо [3426] для нужд ракетной техники.

Следует отметить, что в ряде учебников и монографий, посвященных рассмотрению различных теплотехнических процессов, часто приводятся таблицы термодинамических функций, заимствованные из различных справочников (см. [197, 229, 376a] и др.). Такие издания не включены в табл. 13.

Существующие справочники термодинамических свойств газов за редкими исключениями носят компилятивный характер. В большинстве случаев составители механически перенесли в справочники таблицы термодинамических функций из оригинальных работ, не принимая во внимание изменения физических и молекулярных постоянных за время, прошедшее после опубликования этих работ. Это относится прежде всего к справочнику, составленному Цейзе [4384]. Крупным недостатком всех справочников (за исключением справочника Хилзенрата и др. [2076]) является отсутствие анализа точности приведенных таблиц термодинамических функций.

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВЕЩЕСТВ  
В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

---

§ 17. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Попытки приложения статистических методов к расчету теплоемкости и других термодинамических функций кристаллических веществ относятся к началу XX столетия, т. е. к периоду возникновения квантовой теории. Однако, несмотря на ряд фундаментальных исследований Эйнштейна, Нернста и Линдемана, Дебая, Борна и Кармана и последующее развитие этих работ Блэкманом, Тарасовым, Лифшицем и др., не удалось разработать практические методы расчета термодинамических функций веществ в твердом состоянии, в которых бы не использовались результаты экспериментальных измерений теплоемкости. Существующие теории теплоемкости находят лишь ограниченное применение, главным образом в качестве методов экстраполяции данных по теплоемкости к абсолютному нулю.

Определение термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях при высоких температурах на основании теоретических расчетов практически невозможно также вследствие отсутствия каких-либо надежных методов расчета температур и теплот фазовых переходов и теплоемкостей веществ в жидком состоянии.

Поэтому вычисление таблиц термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях в настоящее время может быть проведено только на основании результатов экспериментальных измерений теплоемкости и теплот фазовых переходов с использованием соотношений, основанных на третьем законе термодинамики.

Подробное изложение калориметрических методов измерения теплоемкости и энтальпии веществ, теплот плавления и превращений и т. д. можно найти в ряде специальных монографий<sup>1</sup>. В настоящей главе будут рассмотрены только некоторые особенности существующих методов измерения этих величин и методов обработки экспериментальных данных, что необходимо для критического анализа экспериментального материала, обсуждаемого во 2-й части I тома Справочника.

Следует отметить, что до настоящего времени термодинамические свойства многих веществ изучены недостаточно полно, особенно при высоких температурах. Для ряда веществ имеющиеся данные ненадежны, а для многих других термодинамические величины вообще неизвестны. Тем не менее различные приближенные методы, опирающиеся на эмпирические и полуэмпирические закономерности, позволяют во многих случаях с достаточной точностью оценивать неизвестные термодинамические величины.

Поэтому в настоящей главе наряду с методами обработки экспериментальных данных будут также изложены приближенные методы расчета и оценки термодинамических величин.

**Теория теплоемкости твердого тела**<sup>2</sup>. В 1907 г. Эйнштейн [1471] применил классическую статистику Больцмана к теории теплоемкости кристаллических тел. Теория Эйнштейна основана на предположении, что колебания атомов в одноатомном твердом теле можно рассматривать как колебания квантовых гармонических осцилляторов с одной и той же

---

<sup>1</sup> См., например, М. М. Попов. Термометрия и калориметрия [332]; Кубашевский и Эванс. Термохимия в металлургии [267]; Робертс. Теплота и термодинамика [345].

<sup>2</sup> Более подробно о теории теплоемкости твердого тела см. в монографиях Борна и Гепперт-Майер [93а] и Борна и Хуан-Куна [93б], а также в книгах А. И. Бродского [99] и В. М. Грязнова и А. В. Фроста [167а].

частотой  $\omega$  и уровнями энергии

$$\varepsilon_v = \varepsilon_0 + v h c \omega, \quad (\text{III.1})$$

где  $\varepsilon_v$  и  $\varepsilon_0$  — энергия осциллятора на  $v$ -м и нулевом уровнях,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света,  $v$  — квантовое число.

Подставляя выражение (III.1) в уравнение для статистической суммы по состояниям (6) и обозначая величину  $h c \omega / k$  через  $\theta_F$  («характеристическая температура Эйнштейна»), можно получить следующее соотношение для теплоемкости 1 грамм-атома вещества при постоянном объеме:

$$C_v = \frac{3R (\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} = 3E(\theta_E/T). \quad (\text{III.2})$$

Величина  $E(\theta_E/T)$  представляет собой функцию Эйнштейна для теплоемкости одномерного гармонического осциллятора.

Это уравнение удовлетворяет условиям  $\lim(C_v)_{T \rightarrow 0} = 0$  и  $\lim(C_v)_{T \rightarrow \infty} = 3R$ , вытекающим из третьего принципа термодинамики и закона Дюлонга и Пти соответственно. Уравнение (III.2) удовлетворительно описывает теплоемкость веществ при сравнительно высоких температурах, однако при низких температурах значения, вычисленные по уравнению (III.2), существенно меньше найденных экспериментально.

Несколько лучшее согласие с экспериментом достигли Нернст и Линдеман [3045] (1911 г.), применив эмпирическое уравнение

$$C_v = \frac{3}{2} E(\theta/T) + \frac{3}{2} E(\theta/2T), \quad (\text{III.3})$$

которое предполагает наличие двух характеристических частот, отличающихся друг от друга в два раза.

В теории Дебая [1281] (1912 г.) одноатомное кристаллическое тело рассматривается как непрерывная изотропная упругая среда, имеющая бесконечно большое число собственных колебаний с частотами от 0 до  $\omega_{\max}$ , причем принимается, что функция распределения частот в этом интервале имеет вид

$$f(\omega) = C\omega^2 \quad (\text{III.4})$$

(при  $\omega > \omega_{\max}$  функция  $f(\omega) = 0$ ).

В уравнение Дебая для теплоемкости 1 грамм-атома вещества при постоянном объеме

$$C_v = 3R \left[ 12 (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)^3 d\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right) - 1} - \frac{3(\theta_D/T)}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right] = 3D(\theta_D/T) \quad (\text{III.5})$$

входит величина  $\theta_D = h c \omega_{\max} / k$  — характеристическая температура Дебая<sup>1</sup>.

При низких температурах ( $T \ll \theta_D$ ) уравнение (III.5) принимает более простой вид:

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3, \quad (\text{III.6})$$

согласно которому теплоемкость твердого одноатомного тела при низких температурах пропорциональна третьей степени температуры.

Уравнения (III.5) и (III.6) приводят к лучшему согласию с экспериментальными данными, чем уравнения (III.2), (III.3), полученные Эйнштейном и Нернстом и Линдеманом. Однако более подробное рассмотрение показывает, что даже для изотропных простых веществ имеются значительные отклонения от закона  $T^3$ , обусловленные, в частности, допу-

<sup>1</sup> Таблицы функций Дебая для теплоемкости при постоянном объеме  $C_v = 3D(\theta_D/T)$ , а также соответствующих функций для внутренней энергии, энтропии и приведенного термодинамического потенциала см. в изданиях [261a, 208a].

нением теории Дебая о возможности рассмотрения кристаллической решетки как непрерывной упругой среды.

В динамической теории кристаллической решетки Борна и Кармана [869а, 870] (1912—1915 гг.) кристалл рассматривается как система гармонических осцилляторов, частоты которых соответствуют собственным частотам кристалла. Внутренняя энергия и теплоемкость сложных соединений, молекулы которых состоят из  $p$  атомов, согласно этой теории могут быть выражены в виде комбинации функций Дебая и Эйнштейна (см. [93а]):

$$C_v = \sum_{i=1}^3 D(\theta_{D_i}/T) + \sum_{i=4}^{3p} E(\theta_{E_i}/T), \quad (\text{III.7})$$

где  $\theta_{D_1}$ ,  $\theta_{D_2}$  и  $\theta_{D_3}$  — характеристические температуры Дебая, отражающие упругие свойства анизотропной кристаллической решетки, а  $\theta_{E_i}$  — характеристические температуры Эйнштейна, связанные с собственными колебаниями решетки<sup>1</sup>. В ряде работ предпринимались попытки связать значения характеристических температур Дебая и Эйнштейна с различными термическими, механическими и оптическими свойствами, в частности с частотами остаточных лучей Рубенса [3546а] (спектральные полосы в далекой инфракрасной области спектров кристаллов). В некоторых случаях расчеты характеристических температур по различным эмпирическим уравнениям приводили к близкому совпадению с величинами, вычисленными на основании экспериментальных измерений теплоемкости.

За последние два-три десятилетия теория теплоемкости кристаллических веществ развивалась в двух основных направлениях. В работах Блэкмана [834а], Хаустона [2132а] и ряда других исследователей предпринимались попытки усовершенствовать теорию Дебая путем замены постулированной параболической функции распределения частот (III.4) другой функцией, которая бы лучше описывала действительное распределение частот кристаллических решеток различных типов. До настоящего времени, однако, не было найдено рациональных методов определения этой функции; поэтому на практике рассматривалась лишь обратная задача — нахождение функции распределения по экспериментальным значениям теплоемкости.

Другое направление в развитии теории теплоемкости твердых тел представлено работами Тарасова (см. обзор [456]), Лифшица [277, 278] и некоторых других исследователей по разработке теории теплоемкости слоистых и цепных кристаллических решеток. Однако эти теории, так же как и теория Дебая, находят практическое применение только при экстраполяции экспериментальных данных по теплоемкости к  $0^\circ \text{K}$  (см. стр. 142).

**Уравнения для расчета термодинамических функций.** В соответствии с общими соотношениями (см. § 1) термодинамические функции веществ в твердом и жидком состояниях могут быть вычислены по уравнениям:

$$\begin{aligned} H_T^\circ - H_0^\circ = & (H_{298,15}^\circ - H_0^\circ) + \int_{298,15}^{T_1} C_p^{(1)} dT + \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_p^{(2)} dT + \dots \\ & \dots + \Delta H_{T_i}^\circ + \int_{T_i}^T C_p^{(i+1)} dT, \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

<sup>1</sup> Келли [2364] применил уравнение (III.7) для экстраполяции теплоемкости к  $0^\circ \text{K}$  в следующем упрощенном виде:

$$C_v = 3D(\theta_D/T) + 3 \sum_{i=1}^{p-1} E(\theta_{E_i}/T), \quad (\text{III.8})$$

где  $\theta_D$  и  $\theta_{E_i}$  усредненные значения характеристических температур Дебая и Эйнштейна.

$$S_T^\circ = S_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^{T_1} \frac{C_p^{(1)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{T_1}^\circ}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{(2)}}{T} dT + \dots + \frac{\Delta H_{T_i}^\circ}{T_i} + \int_{T_i}^T \frac{C_p^{(i+1)}}{T} dT, \quad (\text{III.10})$$

$$\Phi_T^* = S_T^\circ - \frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}, \quad (\text{III.11})$$

где  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  — изменение энтальпии вещества от 0 до 298,15°;  $S_{298,15}^\circ$  — энтропия вещества при 298,15° К;  $C_p^{(1)}, C_p^{(2)}, \dots, C_p^{(i+1)}$  — теплоемкости вещества в различных фазовых состояниях, определенные как функции температуры;  $T_1, T_2, \dots, T_i$  — температуры фазовых переходов, в том числе температура плавления<sup>1</sup>;  $\Delta H_{T_1}^\circ, \Delta H_{T_2}^\circ, \dots, \Delta H_{T_i}^\circ$  — теплоты фазовых переходов, в том числе теплота плавления.

Перечисленные величины, стоящие в правой части уравнений (III.9) и (III.10), являются исходными для расчета термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях. Принятые в Справочнике значения этих величин для отдельных веществ приводятся в соответствующих параграфах 2-й части I тома.

### § 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ И ПО ЭМПИРИЧЕСКИМ ОЦЕНКАМ

**Энтропия при 298,15° К и изменение энтальпии  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ .** Значения этих величин для веществ в твердом и жидком состояниях могут быть определены с высокой точностью на основании экспериментальных измерений теплоемкости от абсолютного нуля до температуры 298,15° К, а также по температурам и теплотам фазовых переходов, если они существуют в этом интервале температур. Измерения теплоемкостей при низких температурах проводятся в интервалах от комнатных температур до так называемых «азотных» (около 55° К), «водородных» (около 12° К), а в некоторых случаях — до «гелиевых» температур (1—4° К).

Точность измерений теплоемкости при низких температурах определяется рядом факторов: точностью дозировки энергии, подводимой для нагревания, степенью устранения тепловых потерь, точностью измерения малых нагревов, вызванных подведенными порциями энергии, и точностью измерения температуры (см. [395, 398]). Важную роль для точных измерений теплоемкости при низких температурах приобретает соответствие между используемой шкалой температур и термодинамической шкалой. Международная шкала температур между 90 и 298° К, а также практические шкалы температур, применяемые в США [2096] и СССР [94], в интервале 20—90° К отличаются от термодинамической шкалы не более чем на  $\pm 0,05$ —0,1%. Ниже 20° К это различие возрастает и может достигать  $\pm 5\%$  при 10—15° К<sup>2</sup>.

Анализ источников ошибок и сопоставление данных, полученных различными исследователями, приводят к выводу, что погрешность наиболее точных измерений теплоемкости в настоящее время составляет  $\pm 0,1$ —0,2% в интервале между комнатной температурой и 20° К, а ниже 20° К повышается до  $\pm 0,5$ —1%.

Так как значения энтропии при 298,15° К для подавляющего большинства простых веществ и неорганических и органических соединений в кристаллическом состоянии изменяются от 3 до 40 *кал/моль·град*<sup>3</sup>, указанная выше погрешность измерений теплоемкости приводит к ошибкам в значениях  $S_{298,15}^\circ$  порядка 0,01—0,1 *кал/моль·град*. Так, например, тщательные измерения теплоемкости бензойной кислоты, рекомендованной в качестве стандартного вещества для низкотемпературной калориметрии, были проведены двумя группами исследователей — Фурукава, Мак-Коски и Кингом [1633] (14—300° К) и Стрелковым,

<sup>1</sup> В некоторых случаях  $T_i$  обозначает температуру, при которой изменяется аналитическое уравнение для теплоемкости данного вещества.

<sup>2</sup> Подробнее о точности температурных шкал при низких температурах см. в обзоре Стрелкова [394].

<sup>3</sup> Величину энтропии при 298,15° К, меньшую 3 *кал/моль·град*, имеют алмаз ( $0,566 \pm 0,005$ ), графит ( $1,29 \pm 0,01$ ), бор ( $1,403 \pm 0,005$ ) и бериллий ( $2,28 \pm 0,02$ ).

Склянкиным и Кострюковым [50а, 378а, 399] (4—300° К). Рекомендованные ими значения 40,055 [1633] и  $40,04 \pm 0,08$  кал/моль·град [399] разнятся всего на 0,015 кал/моль·град, т. е. менее чем на 0,05%.

Из рассматриваемых в настоящем Справочнике веществ погрешность значения энтропии при 298,15° К порядка  $\pm 0,2$ —0,3% имеют следующие вещества (значения  $S_{298,15}^\circ$  в кал/моль·град):  $Al_2O_3$  ( $12,175 \pm 0,02$ ), KCl ( $19,70 \pm 0,05$ ),  $Li_2O$  ( $9,056 \pm 0,03$ ), K ( $15,46 \pm 0,05$ ), Mg ( $7,78 \pm 0,03$ ), Al ( $6,77 \pm 0,02$ ), Рб ( $15,49 \pm 0,05$ ), PbO (крист., желтая) ( $16,42 \pm 0,03$ ).

Следует отметить, что при вычислении величин  $S_{298,15}^\circ$  на основании экспериментальных данных существенная ошибка часто вносится длинной экстраполяцией теплоемкости к 0° К. Экстраполяция может быть сделана точно только при самых низких температурах, когда теплоемкость подчиняется закону Дебая (III.6). Но даже в случае простых кристаллических решеток это наступает при температурах порядка  $(0,02—0,01)\theta_D$  ( $\theta_D$  — характеристическая температура Дебая). Сложные и анизотропные решетки (слоистые и т. п.) часто имеют кривую теплоемкости, которая даже приблизительно не описывается уравнением Дебая. Для экстраполяции теплоемкости к нулю в этих случаях пользуются комбинациями функций Дебая и Эйнштейна (уравнения (III.7) и (III.8)), подгоняя их к совпадению с нижним участком экспериментальной кривой. Келли [2364] полагал, что погрешность энтропии, полученной при такой экстраполяции теплоемкости к 0° К, составляет приблизительно 10%. Если учесть, однако, возможность аномалий теплоемкости и понижение точности определения теплоемкости при самых низких температурах, то следует увеличить величину возможной погрешности энтропии до 20—30% от величины, полученной экстраполяцией к 0° К<sup>1</sup>.

В тех случаях, когда целью исследования теплоемкости является вычисление термодинамических функций вещества, целесообразно определять нижний температурный предел экспериментальных измерений тем вкладом, который вносит в величину энтропии экстраполяция теплоемкости ниже этого предела до 0° К. При этом желательно, чтобы величина энтропии, которая определяется при экстраполяции теплоемкости до 0° К, не превышала существенно величину общей погрешности значения  $S_{298,15}^\circ$ , т. е. была бы не больше 0,01—0,10 кал/моль·град.

Для простых веществ указанный выше критерий можно связать с характеристической температурой Дебая. Из табл. 14 видно, что величины энтропии при низких температурах очень сильно зависят от характеристической температуры; например, энтропия веществ с  $\theta_D = 300$  при 12° К равна 0,01 кал/атом·град, в то время как в случае  $\theta_D = 50$  энтропия при 12° К превышает 1,4 кал/атом·град. Рассмотрение таблицы показывает, что для получения надежных значений энтропии при 298,15° К можно ограничиваться измерениями теплоемкости в интервале от 298° К до «азотных» температур (около 55° К) только для немногих веществ, имеющих характеристическую температуру Дебая порядка 1000° и выше. Для веществ с характеристическими температурами 150—200° измерения теплоемкости необходимо доводить до «водородных» температур (10—12° К), а для веществ с меньшими характеристическими температурами — до «гелиевых» температур (1—4° К).

При выборе величин  $S_{298,15}^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ , основанных на экспериментальных измерениях теплоемкости, в настоящем Справочнике использовались данные, собранные в последнем издании справочника Келли [2364] (в котором учтена литература до ноября 1948 г.), а также более поздние исследования, опубликованные в литературе до конца 1959 г. Величины  $S_{298,15}^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  вычислялись обычно численным интегрированием сглаженных значений  $C_p^\circ/T$  и  $C_p^\circ$  соответственно в интервале 0—100° К через 5° К и 100—298,15° К через 10° К.

Для ряда рассматриваемых в Справочнике веществ ( $BeF_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $PbF_2$ , AlN) данные по теплоемкости при низких температурах совершенно отсутствуют, а для некоторых других ( $AlCl_3$ , Sr, Ва) эти данные имеются только для ограниченного интервала температур. В этих

<sup>1</sup> Для веществ с анизотропными структурами (слоистыми и цепными) экстраполяцию теплоемкости к 0° К можно проводить при помощи соответствующих функций Тарасова. Ицкевич [198а] на примере  $CdJ_2$  и  $CdBr_2$  показал, что точность такой экстраполяции составляет приблизительно 25% (вычисленные значения  $S_{11,0}$  для  $CdJ_2$  и  $CdBr_2$  равны 0,49 и 0,31 кал/моль·град, а найденные экспериментально — 0,39 и 0,25 кал/моль·град соответственно).

Значения энтропии (в *кал/г-атом·град*)  
для веществ с различными характеристическими температурами Дебая

| $\theta^\circ, \text{K}$ | 50    | 70    | 100   | 150   | 200   | 300   | 500   | 700   | 1000  | 1500  |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1                        | 0,001 | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 3                        | 0,033 | 0,012 | 0,004 | 0,001 | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 5                        | 0,15  | 0,056 | 0,019 | 0,006 | 0,002 | —     | —     | —     | —     | —     |
| 10                       | 0,98  | 0,42  | 0,16  | 0,046 | 0,019 | 0,006 | 0,001 | —     | —     | —     |
| 12                       | 1,44  | 0,68  | 0,27  | 0,079 | 0,033 | 0,010 | 0,002 | —     | —     | —     |
| 15                       | 2,16  | 1,14  | 0,48  | 0,16  | 0,065 | 0,019 | 0,004 | 0,001 | —     | —     |
| 20                       | 3,32  | 1,99  | 0,98  | 0,35  | 0,16  | 0,046 | 0,010 | 0,004 | 0,001 | —     |
| 25                       | 4,37  | 2,84  | 1,55  | 0,61  | 0,30  | 0,089 | 0,019 | 0,007 | 0,002 | —     |
| 30                       | 5,30  | 3,65  | 2,16  | 0,98  | 0,49  | 0,16  | 0,033 | 0,012 | 0,004 | 0,001 |
| 40                       | 6,85  | 5,05  | 3,32  | 1,75  | 0,98  | 0,35  | 0,079 | 0,029 | 0,010 | 0,003 |
| 50                       | 8,10  | 6,23  | 4,37  | 2,56  | 1,55  | 0,61  | 0,16  | 0,056 | 0,019 | 0,006 |
| 55                       | 8,64  | 6,75  | 4,85  | 2,94  | 1,86  | 0,80  | 0,21  | 0,075 | 0,026 | 0,008 |

случаях авторами Справочника производились оценки величин энтропии при  $298,15^\circ \text{K}$  при помощи различных эмпирических методов, предложенных Киреевым [224], Карапетьянцем [219, 222], Дрозиным [180], Веннером [127] и Латимером [273].

Указанные методы оценки энтропии твердых неорганических соединений в основном представляют собой полуэмпирические соотношения между энтропиями этих соединений и какими-либо другими их свойствами. Так, согласно Дрозину [180], при расположении однотипных соединений элементов одной группы периодической системы в порядке возрастания молекулярного веса энтропия соединения равна полусумме энтропий соседних соединений. По Веннеру [127], энтропия однотипных соединений линейно зависит от логарифма их молекулярного веса. Согласно Кирееву [224], энтропия образования соединения из атомарных газов является для однотипных веществ приблизительно постоянной величиной (или закономерно изменяющейся в ограниченных пределах). Аддитивная схема Латимера [273] основана на том, что катионам приписываются постоянные значения энтропии, а анионам — несколько значений, в зависимости от величины заряда аниона. Точность расчета по Латимеру составляет  $\pm 3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , однако введение эмпирических поправок для однотипных соединений позволяет уменьшить погрешность расчета в два-три раза. Как показал Киреев [224а], более простые аддитивные схемы неприменимы для расчета энтропий.

Наиболее точные методы оценки энтропии кристаллических веществ — методы сравнительного расчета, предложенные Карапетьянцем [219]:

$$(S_{298,15})_I = a + b(C_{p298,15})_I, \quad (\text{III.12})$$

$$(S_{298,15})_I = A + B(S_{298,15})_{II}, \quad (\text{III.13})$$

где индексы I и II относятся к рядам родственных соединений, а  $a$ ,  $b$ ,  $A$ ,  $B$  — эмпирические постоянные для данных рядов.

Оценки проводились, как правило, при помощи различных методов. Возможная погрешность полученных таким образом значений  $S_{298,15}^\circ$  зависит как от надежности примененных методов оценки, так и от точности использованных при оценке экспериментальных величин и изменяется в пределах от  $\pm 0,5 \text{ (BeF}_2\text{)}$  до  $\pm 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град (PbF}_2\text{)}$ <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Приводимые в литературе различные эмпирические уравнения для расчета стандартных энтропий групп соединений следует применять с осторожностью. Так, расчет по приведенному в монографии Кубашевского и Эванса [267] уравнению (72) для галогенидов металлов приводит к величинам, сильно заниженным по сравнению с действительными значениями (для некоторых фторидов и хлоридов легких металлов соответствующее расхождение достигает  $10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $S_{298,15}^\circ$ ).

**Теплоемкость веществ в твердом состоянии при температурах от 298° К до температуры плавления.** Изложение существующих экспериментальных методов определения теплоемкости и энтальпии веществ в твердом и жидком состояниях при высоких температурах можно найти в монографиях Попова [332], Кубашевского и Эванса [267], Келли [2363, 98] и др. Методы непосредственного измерения истинной теплоемкости при температуре выше комнатной применяются вследствие экспериментальных трудностей при сравнительно невысоких температурах (не выше 1000°). Точность значений теплоемкости, полученных этими методами, обычно невысока (порядка 1%)<sup>1</sup>.

Большинство данных при температурах выше 298° К получено в результате применения методов смешения, которые позволяют достаточно точно измерять изменение энтальпии веществ в широком интервале температур (от комнатной до 2000—2500° С)<sup>2</sup>. Теплоемкости могут быть получены из этих данных только путем дифференцирования кривой зависимости энтальпии от температуры:

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}. \quad (\text{III.14})$$

Для аналитического выражения температурной зависимости теплоемкости твердых веществ при температурах выше комнатной применяются различные уравнения. Наиболее часто употребляется уравнение

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (\text{III.15})$$

впервые предложенное Майером и Келли [2745]. Это уравнение хорошо отражает кривизну зависимости теплоемкости от температуры при сравнительно низких температурах и почти линейный характер этой зависимости при высоких температурах. Используемое в ряде работ уравнение параболы

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{III.16})$$

в отличие от уравнения (III.15), имеет, наоборот, бóльшую кривизну при высоких температурах, что не характерно для теплоемкости твердых веществ. При применении этого уравнения часто оказывается, что член  $cT^2$  имеет отрицательный знак, т. е. при некоторой температуре теплоемкость вещества проходит через максимум, что не имеет физического смысла. Трехчленные уравнения других типов для теплоемкости, например

$$C_p = a + bT - cT^{-1/2}, \quad (\text{III.17})$$

или

$$C_p = a + bT - cT^{-1}, \quad (\text{III.18})$$

применяются очень редко. Использование четырехчленных и пятичленных уравнений для теплоемкости оправдано только в исключительных случаях (см., например, [1387]), поскольку точность экспериментальных данных обычно для этого недостаточна.

Вывод трехчленного уравнения для теплоемкости на основании экспериментальных измерений энтальпии проводится либо по трем выбранным значениям энтальпии при трех температурах, либо по значению теплоемкости на нижней границе рассматриваемого интервала температур (обычно при 298,15° К) и двум выбранным экспериментальным значениям энтальпии при высоких температурах. Во втором случае выведенное уравнение для теплоемкости согласуется с данными, полученными при исследовании теплоемкости в области низких температур. Для определения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  в уравнении (III.15) по второму способу необходимо решить следующую систему из трех уравнений:

$$C_p = a + 298,15b - \frac{c}{(298,15)^2},$$

<sup>1</sup> В опубликованной недавно работе Краусса [2480] разработана методика измерения истинной теплоемкости металлов до более высокой температуры (1300° С). Точность измерений теплоемкости по оценке Краусса [2480] составляет  $\pm 0,7\%$  при 700° С,  $\pm 1\%$  при 1000° и  $\pm 2\%$  при 1300° С.

<sup>2</sup> К числу недостатков метода смешения можно отнести нечувствительность метода к определению теплот фазовых переходов и возможность ошибок, связанных с неравновесностью конечного состояния при быстрой закалке исследуемых образцов во время опытов.

$$H_{T_1}^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = (T_1 - 298,15) a + \frac{T_1^2 - 298,15^2}{2} b + \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{298,15} \right) c, \quad (\text{III.19})$$

$$H_{T_2}^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = (T_2 - 298,15) a + \frac{T_2^2 - 298,15^2}{2} b + \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298,15} \right) c.$$

Шомейт [3711] предложил другой метод определения коэффициентов трехчленного уравнения типа (III.15) с учетом значения  $C_{p_{298,15}}$ . В этом методе по найденным экспериментально величинам  $H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$  вычисляются значения функции <sup>1</sup>

$$y = \frac{[(H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}) - C_{p_{298,15}}(T - 298,15)] T}{(T - 298,15)^2} = bT + \frac{c}{(298,15)^2}. \quad (\text{III.20})$$

Если теплоемкость может быть выражена трехчленным уравнением типа (III.15), а изменение энтальпии — соответствующим уравнением

$$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = aT + \frac{b}{2} T^2 + cT^{-1} + d, \quad (\text{III.21})$$

то функция (III.20) линейно зависит от температуры. Тогда коэффициент  $b$  находится по наклону прямой (III.20), а  $c$  — по соотношению  $c = (298,15)^2 \cdot y_0$ , где  $y_0$  — ордината функции (III.20) при  $T = 0$ ,  $a = C_{p_{298,15}} - 298,15b + y_0$  и  $d = (298,15)^2 b/2 - 298,15 C_{p_{298,15}} - 596,3 y_0$ . Этот метод был использован для вывода уравнений теплоемкости в справочнике Келли [2363] и в настоящее время получил широкое распространение.

Экстраполяция значений теплоемкости при помощи эмпирических уравнений в область более высоких температур, для которых отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпии, весьма ненадежна и часто приводит к завышенным значениям. Более надежные результаты дает метод оценки, предложенный Келли ([2363], стр. 206) и основанный на сопоставлении теплоемкостей твердых веществ в точках плавления (или в точках первого полиморфного превращения). Согласно Келли, теплоемкость простых веществ при указанных температурах равна приблизительно  $7,3 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , а теплоемкость соединений —  $7n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , где  $n$  — число атомов в соединении. На основании оцененного таким образом значения теплоемкости в точке плавления и одного значения теплоемкости на нижней границе температурного интервала, в котором производится оценка, выводится линейное уравнение типа  $C_p = a + bT$ .

**Теплоты и температуры фазовых переходов.** Расчеты термодинамических функций веществ в твердом состоянии проводились для равновесных модификаций этих веществ. По мере повышения температуры твердые вещества могут иметь фазовые переходы, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Различают фазовые переходы первого рода, при которых внутренняя энергия (и плотность) вещества изменяется скачком, и фазовые переходы второго рода, при которых не происходит скачкообразного изменения этих величин, однако их частные производные — теплоемкость, сжимаемость и коэффициент термического расширения — изменяются скачком в точке превращения.

При расчетах термодинамических функций твердых веществ теплоту фазового перехода второго рода целесообразно относить не к интервалу температур, а к одной температуре. Так, Келли [2363] для расчета термодинамических функций  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций кварца рекомендует соответственно трехчленное и двухчленное уравнения и значение теплоты превращения  $290 \text{ кал/моль}$ , отнесенное к температуре  $848^{\circ} \text{ К}$ .

Необходимо отметить, что при выборе теплот превращения должна быть обеспечена внутренняя согласованность этих величин с данными по энтальпии и теплоемкости низкотемпературной и высокотемпературной фаз.

В настоящем Справочнике при расчете термодинамических функций в ряде случаев не было учтено наличие полиморфных превращений вследствие того, что либо теплоты превращения малы и поэтому не были обнаружены при измерениях энтальпии (например,

<sup>1</sup> Вывод соотношения (III.20) см. у Келли [2363].

у LiF и LiOH), либо в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпии этих веществ. Так, при оценке теплоемкостей  $\text{BeF}_2$  и  $\text{BeCl}_2$  не учитывались полиморфные превращения, установленные термографическим методом, хотя теплоты превращения, особенно у  $\text{BeF}_2$ , имеют, по-видимому, существенную величину.

Значения температур плавления почти всех веществ, рассмотренных в Справочнике, выбраны на основании экспериментальных измерений. Точность этих измерений весьма различна и зависит не только от погрешностей измерения температуры, но и от чистоты исследованного препарата, а в некоторых случаях — от взаимодействия вещества с материалом сосуда при температурах, близких к плавлению. Для веществ, плавящихся ниже  $1000^\circ\text{K}$ , возможная погрешность в значениях температуры плавления обычно не превышает  $1\text{--}2^\circ$ , для более тугоплавких веществ (до  $2000^\circ\text{K}$ ) величина погрешности в ряде случаев возрастает до  $5\text{--}10^\circ$ , а при температурах выше  $2000^\circ\text{K}$  может достигать  $20\text{--}50^\circ$ . Температуры плавления нитридов алюминия и бора приняты по недостаточно надежным данным [1614] с возможной погрешностью  $\pm 100\text{--}200^\circ$ . Достоверные данные по температурам плавления бора, трехфтористого алюминия и графита в литературе отсутствуют. Принятые в Справочнике значения этих величин следует рассматривать как грубо ориентировочные.

Теплоты плавления определяются с наибольшей точностью из калориметрических данных. К сожалению, такие данные имеются только для части рассматриваемых в Справочнике веществ. Для ряда соединений ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.) приняты значения теплот плавления, рассчитанные Келли [2356] по уравнению Шредера с использованием данных по диаграммам состояния двухкомпонентных систем. Полученные таким образом величины весьма приближенны, погрешность их может достигать  $\pm 20\text{--}30\%$  и выше. Теплоты плавления веществ могут быть также вычислены по теплотам испарения и сублимации, найденным по результатам измерений давления насыщенных паров.

Для ряда веществ данные по теплотам плавления совершенно отсутствуют, вследствие чего пришлось прибегнуть к их оценкам. Каких-либо общих закономерностей, касающихся теплот плавления различных соединений, не существует. Однако для отдельных групп родственных веществ значение энтропии плавления является приблизительно постоянной величиной. Так, согласно Кубашевскому и Эвансу [267], среднее значение энтропии плавления для «истинных» металлов (с плотной структурой и высоким координационным числом — от 8 до 12) и их неупорядоченных сплавов составляет  $2,2 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , для упорядоченных сплавов —  $3,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Соединения с ионной решеткой типа, например,  $\text{NaCl}$  имеют среднюю энтропию плавления  $3\text{--}3,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , со слоистой решеткой — около  $2,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , а с молекулярными или частично молекулярными решетками — от 1 до  $2 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Следует отметить, что указанные выше величины весьма приближенны и имеется много значительных отклонений от этих средних значений.

Для ряда веществ, входящих в настоящий Справочник ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{AlN}$ , графит), теплоты плавления были оценены на основании сравнения энтропий плавления аналогичных соединений, имеющих один и тот же или близкий тип кристаллической структуры. Возможная погрешность полученных таким образом значений теплот плавления составляет  $20\text{--}40\%$ .

**Теплоемкость веществ в жидком состоянии.** Данные по теплоемкости расплавленных неорганических веществ при высоких температурах имеются только для ограниченного числа веществ в сравнительно небольшом интервале температур. Точность значений теплоемкостей, полученных при дифференцировании кривых изменений энтальпии  $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ , обычно не очень высока. Рассмотрение имеющегося экспериментального материала приводит к следующим выводам.

1) Теплоемкости различных тугоплавких веществ (элементов и их неорганических соединений) в жидком состоянии мало отличаются от теплоемкостей этих веществ в твердом состоянии вблизи точек плавления (как правило, не более чем на  $10\text{--}15\%$ ).

2) Теплоемкость веществ в жидком состоянии с ростом температуры изменяется незначительно. По данным, полученным в Бюро стандартов США (см. работу Дугласа [1385]), для семи веществ ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{LiCl}$ ) с повышением температуры теплоемкость в некотором интервале температур выше точки плавления ( $300\text{--}500^\circ$ ) несколько уменьшается, в среднем на  $0,02\%$  на  $1^\circ$ .

Из веществ, рассматриваемых в Справочнике, только для упомянутых выше (Li, Na, K, Pb и LiCl) можно установить характер изменения теплоемкости расплава с изменением температуры. Для остальных веществ имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные получены для ограниченного интервала температур. Это обстоятельство, а также недостаточная точность измерений не позволяют найти зависимость теплоемкости от температуры, вследствие чего в Справочнике теплоемкости этих веществ в жидком состоянии приняты постоянными.

В настоящем Справочнике оценки теплоемкости веществ в жидком состоянии проводились в соответствии с приближенными эмпирическими правилами, сформулированными Келли [2363], согласно которым теплоемкость простых расплавленных веществ равна в среднем  $7,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , а теплоемкость неорганических соединений в жидком состоянии  $8n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , где  $n$  — число атомов в молекуле данного соединения<sup>1</sup>.

В соответствии с этим в тех случаях, когда экспериментальные данные по теплоемкости или энтальпии веществ в жидком состоянии отсутствовали или вызывали сомнение, теплоемкости веществ в жидком состоянии принимались равными: для простых веществ —  $7,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , для двух-, трех-, четырех- и пятиатомных соединений соответственно 16, 24, 32 и  $40 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Если экспериментальные данные о теплоемкости вещества в жидком состоянии были известны для части рассматриваемого интервала температур, то для более высоких температур теплоемкость принималась постоянной и равной значению теплоемкости в исследованном интервале (или же значению теплоемкости на верхней границе этого интервала).

**Справочная литература по термодинамическим свойствам твердых и жидких веществ.** Наиболее фундаментальным справочником по термодинамическим величинам неорганических веществ при низких и высоких температурах является справочник Келли, издающийся в виде отдельных выпусков начиная с 1932 г. (см. [2354—2358, 2360, 2363—2365]).

В Справочнике «Энтропия неорганических веществ» [2364] дан критический анализ экспериментальных данных по теплоемкости и теплотам фазовых переходов неорганических веществ в интервале  $0—298,15^\circ \text{ К}$ ,<sup>2</sup> приведены сглаженные значения теплоемкости (при температурах 10, 25, 50, 100, 150, 200 и  $298,15^\circ \text{ К}$ ), вычислены значения энтропий при  $298,15^\circ$  и оценена точность рекомендованных значений  $S_{298,15}^\circ$ . В справочнике «Энтальпии, теплоемкости и энтропии неорганических веществ при высоких температурах» [2363, 2364a] рассмотрены соответствующие данные при температурах выше  $298,15^\circ$  и приводятся рекомендуемые уравнения для теплоемкости, изменения энтальпии ( $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ ), а также таблицы значений ( $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ ) и ( $S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ ) в интервале температур от  $400^\circ \text{ К}$  и выше через  $100^\circ \text{ К}$  до максимальных температур, для которых проводились измерения.

Кроме указанных справочников, Келли опубликовал ряд справочников по теплотам плавления неорганических веществ [2356], давлениям насыщенных паров [2355], а также термодинамическим свойствам карбонатов [2365], серы и ее неорганических соединений [2357], карбидов и нитридов металлов [2358].

На основании величин, рекомендуемых Келли в справочниках [2360, 2354a], и результатов исследований, опубликованных до 1940—1941 гг., были составлены 2-я и 3-я части справочника «Термические константы неорганических веществ» [98].

В обзорах Бруэра [1093], посвященных термодинамическим свойствам элементов, галогенидов и некоторых других классов соединений, содержатся, наряду с экспериментальными

<sup>1</sup> Дуглас [1385] провел недавно тщательное рассмотрение всех экспериментальных данных по теплоемкости неорганических веществ в жидком состоянии и получил средние значения, очень близкие к величинам, рекомендованным Келли [2363]. Для жидких металлов и сплавов Дуглас рекомендует значение  $7,4 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , а для расплавленных солей —  $8,1 n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Соли некоторых кислородных кислот (нитраты, сульфаты) имеют меньшую теплоемкость — от  $5 n$  до  $7n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , а гидроокиси и силикаты — в среднем около  $7n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Соли ряда других кислородных кислот, бораты, титанаты, хроматы и др. имеют теплоемкость в жидком состоянии от  $7,5n$  до  $9n \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

<sup>2</sup> В этом издании учтена литература, опубликованная до ноября 1948 г.

данными, результаты оценок термодинамических функций ( $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$ ,  $S_T^\circ$  и  $\Phi_T^*$ ) в интервалах температур до  $2000^\circ \text{K}$  (элементы) и до  $1500^\circ \text{K}$  (галогениды).

Таблицы термодинамических функций 60 веществ в твердом и жидком состояниях приведены в третьем томе книги Цейзе [4384]. Эти таблицы заимствованы без каких-либо изменений из работ, опубликованных в периодической литературе после выхода справочников Келли [2363, 2364].

В справочнике Национального бюро стандартов США [3508] наряду с теплотами образования неорганических веществ приводятся значения  $S_{298,16}^\circ$ ,  $C_{p298,16}$ , температур и теплот фазовых переходов.

В третьей серии этого справочника, вышедшей в виде отдельных таблиц, начиная с 1947 г. [3680], приводятся таблицы термодинамических функций нескольких десятков веществ в твердом и жидком состояниях; часть этих таблиц была впоследствии перепечатана с дополнениями в ряде других изданий.

В монографии Кубашевского и Эванса «Термохимия в металлургии», вышедшей в нескольких изданиях (см. [2495]), собран справочный материал по термодинамическим свойствам важнейших неорганических веществ и приведены результаты оценок некоторых неизвестных величин. В книге приводятся значения энтропий при  $298,15^\circ \text{K}$ , температур и теплот фазовых переходов, уравнения для теплоемкостей веществ при высоких температурах, давлений насыщенных паров, изобарных потенциалов образования и реакций. Следует отметить, что Кубашевский и Эванс довольно полно используют работы, опубликованные за последние годы.

В справочнике Сталла и Зинке «Термодинамические свойства элементов» [3894] проведен тщательный анализ всех имеющихся в литературе данных (включая публикации 1955 г.) по термодинамическим свойствам элементов, выполнены оценки недостающих величин и вычислены таблицы термодинамических функций всех элементов (от водорода до урана) в интервале  $298-3000^\circ \text{K}$  через  $100^\circ \text{K}$ . Для элементов в твердом и жидком состояниях расчеты термодинамических функций ( $C_p^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ,  $S_T^\circ$  и  $\Phi_T^*$ ) доведены до температур кипения (или сублимации) этих веществ.

## § 19. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Оценка точности измеренных экспериментально термодинамических величин проводилась с учетом точности методов, примененных для их определения, чистоты исследованных образцов, а в некоторых случаях — фазового состояния последних, совершенства кристаллической решетки, степени дисперсности и т. д. Важное значение имеет также сопоставление данных, полученных различными методами, так как авторы экспериментальных работ часто завышают точность своих измерений, не учитывая возможности систематических ошибок.

Оценка точности величины  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  для твердых веществ, полученной по найденным экспериментально значениям теплоемкости, не представляет особых трудностей, так как относительная погрешность величины  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  не превышает средней взвешенной относительной погрешности значений теплоемкости в указанном интервале температур. Если разбить интервал температур от 0 до  $298,15^\circ \text{K}$  на  $n$  интервалов и обозначить относительную погрешность теплоемкости на  $n$ -м интервале через  $\delta C_{p_n}$ , то тогда средняя взвешенная относительная погрешность  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  в интервале температур  $0 - 298,15^\circ \text{K}$  определяется формулой

$$\delta (H_{298,15}^\circ - H_0^\circ) = \sum_{n=1}^n \left[ \delta C_{p_n} \frac{H_{T_n}^\circ - H_{T_{n-1}}^\circ}{H_{298,15}^\circ - H_0^\circ} \right]. \quad (III.22)$$

Более сложной задачей является оценка точности величины  $S_{298,15}^\circ$ , поскольку максимум функции  $C_p^\circ/T$ , используемой для расчета энтропии, лежит обычно ниже  $298^\circ \text{K}$ . Как пра-

вило, расчет и оценку точности величины  $S_{298,15}^{\circ}$  приводят исследователи, измерявшие теплоемкость при низких температурах. Следует отметить, что величина погрешности  $S_{298,15}^{\circ}$  зависит главным образом от точности экстраполяции теплоемкости к  $0^{\circ}\text{К}$ .

Значение  $\Phi^*$  при  $298,15^{\circ}\text{К}$  для твердых веществ равно приблизительно половине значения  $S_{298,15}^{\circ}$  (от 30 до 70%). Обычно абсолютная величина погрешности  $\Phi_{298,15}^*$  не превышает  $2/3$  погрешности значения  $S_{298,15}^{\circ}$ ; однако в тех случаях, когда погрешность величины  $S_{298,15}^{\circ}$  связана в основном с неточностью экстраполяции теплоемкости к  $0^{\circ}\text{К}$ , погрешность  $\Phi_{298,15}^*$  может достигнуть величины погрешности  $S_{298,15}^{\circ}$ . В данном Справочнике погрешность  $\Phi_{298,15}^*$  приравнивалась погрешности величины  $S_{298,15}^{\circ}$ .

Точность расчета термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях при высоких температурах определяется точностью всех исходных термодинамических величин, использованных для расчета, а именно — энтальпии и энтропии при  $298^{\circ}\text{К}$ , данных по теплоемкости веществ выше  $298^{\circ}\text{К}$  (или данных по изменению энтальпии  $H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ ), величин температур и теплот фазовых переходов.

Оценка точности величин теплоемкости, рассчитываемых по результатам экспериментальных изменений энтальпий  $H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ , представляет собой непростую задачу. Поскольку теплоемкость является первой производной от энтальпии по температуре, ошибки в значениях  $C_p$  могут значительно превышать погрешности исходных значений  $H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ . Для уменьшения этих ошибок в значениях теплоемкости вывод уравнений для  $C_p$  проводят согласованно с результатами низкотемпературных измерений теплоемкости. Следует отметить, что при расчете термодинамических функций с использованием выведенных таким образом эмпирических уравнений для теплоемкости происходит частичная компенсация ошибок и относительная точность вычисленных значений  $S_T^{\circ}$  и  $\Phi_T^*$  превышает среднюю точность величин теплоемкости.

Оценка точности значений  $\Phi_T^*$  твердых и жидких веществ проводилась в Справочнике при температурах  $298,15, 1000, 1500, 2000$  и  $3000^{\circ}\text{К}$ . Рассчитывались приращения  $\Phi_T^*$  между указанными температурами, и относительные погрешности этих приращений ( $\Phi_{T_2}^* - \Phi_{T_1}^*$ ) принимались равными относительным погрешностям величин теплоемкости в этих же интервалах температур (от  $T_1$  до  $T_2$ ).

Справедливость последнего допущения в первом приближении можно легко показать для случая, когда теплоемкость в рассматриваемом интервале температур  $T_1 - T_2$  принимается постоянной:

$$C_p = a = \text{const.} \quad (\text{III.23})$$

Тогда

$$H_T^{\circ} - H_0^{\circ} = aT - b, \quad (\text{III.24})$$

$$S_T^{\circ} = a \ln T - c \quad (\text{III.25})$$

и

$$\Phi_T^* = a \ln T + \frac{b}{T} - (c - a). \quad (\text{III.26})$$

Приращение функции  $\Phi_T^*$  в интервале от  $T_1$  до  $T_2$  равно

$$\Phi_{T_2}^* - \Phi_{T_1}^* = a (\ln T_2 - \ln T_1) + b \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (\text{III.27})$$

Первый член в правой части уравнения (III.27) по своей величине превышает второй член, как правило, не менее чем на порядок; поэтому с достаточной точностью можно считать, что погрешность величины ( $\Phi_{T_2}^* - \Phi_{T_1}^*$ ) определяется относительной погрешностью величины  $C_p = a$ .

Ошибку, вносимую вторым членом в правой части уравнения (III.27), можно не учитывать в тех случаях, когда уравнение (III.24) выводилось по экспериментальным данным, и погрешности коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (III.24) связаны между собой. Если же величины  $a$  и  $b$  получены независимо друг от друга (например, при оценках теплоты плавления и теплоемкости расплавленного вещества), при вычислении погрешности значения  $(\Phi_{T_2}^* - \Phi_{T_1}^*)$  следует учитывать точность члена  $b \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ .

Полученные погрешности величин  $(\Phi_{T_2}^* - \Phi_{T_1}^*)$  для различных интервалов температур складывались и затем округлялись. Таким образом, приводимые в Справочнике пределы погрешностей определяют максимально возможные ошибки значения  $\Phi_T^*$ .

Следует отметить, что оценка точности значений  $\Phi_T^*$  носит весьма ориентировочный характер, главным образом из-за ненадежности оценки точности теплоемкостей, особенно теплоемкости веществ в жидком состоянии.

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В таблицах II тома настоящего Справочника приведены значения констант равновесия диссоциации газов на атомы, констант ионизации, констант диссоциации ионов, давлений паров веществ над конденсированной фазой и полных энтальпий. Для вычисления этих данных необходимы значения ряда термодимических величин: теплот образования из элементов ( $\Delta H^\circ_f$ ), теплот сублимации ( $\Delta H_s$ ), энергии диссоциации (D), энергии ионизации (I)<sup>1</sup> и сродства к электрону (A).

Обзор литературных данных и обоснование выбора перечисленных выше термодимических величин приводятся в соответствующих параграфах глав 2-й части I тома. В конце каждого параграфа приведены таблицы принятых значений термодимических величин. В них даны значения энергии диссоциации (при 0° К) газообразных веществ на одноатомные газы, теплот сублимации кристаллических веществ при 0° К, энергии ионизации некоторых атомов, молекул и ионов при 0° К, теплоты образования веществ при 0°, 293,15° и 298,15° К. В двух последних столбцах таблиц приведены значения  $H_{2,8,15}^\circ - H_0^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  соответствующих веществ. Термодимические величины, принятые в Справочнике на основании анализа литературных данных, в текстах параграфов и таблицах принятых термодимических величин выделены жирным шрифтом.

Тепловые эффекты экзотермических реакций (т. е. реакций, идущих с выделением энергии) считаются отрицательными, а эндотермических (идущих с поглощением энергии) — положительными.

### § 20. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ТЕРМОХИМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ. СОГЛАСОВАННОСТЬ И ПОГРЕШНОСТИ ВЕЛИЧИН

Рассматриваемые в Справочнике термодимические величины связаны между собой. Уравнения, выражающие эту связь, основаны на законе Гесса — частном случае закона сохранения энергии. В соответствии с этим законом тепловой эффект (или изменение энтальпии,  $\Delta H_T$ ) процесса, связанного с химическими превращениями, изменениями фазового состояния, ионизацией и т. п. и определяемого уравнением

$$\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots = \nu'_1 X'_1 + \nu'_2 X'_2 + \dots, \quad (IV.1)$$

где  $\nu_i$  — число молей вещества  $X_i$ , может быть вычислен по формуле

$$\Delta H_T^\circ = [\nu'_1 \Delta H^\circ_f T (X'_1) + \nu'_2 \Delta H^\circ_f T (X'_2) + \dots] - [\nu_1 \Delta H^\circ_f T (X_1) + \nu_2 \Delta H^\circ_f T (X_2) + \dots]. \quad (IV.2)$$

Здесь  $\Delta H^\circ_f T$  — теплота образования вещества при температуре  $T$ , равная изменению энтальпии при его образовании из элементов при этой температуре, взятых в их стандартных состояниях (определение стандартного состояния дано на стр. 23).

Стандартные состояния элементов, в которых их теплоты образования принимаются равными нулю, указаны в табл. 15 и оговорены в каждом из параграфов по выбору термодимических величин. Электронный газ при летучести, равной единице, находится в стан-

<sup>1</sup> Энергию ионизации часто называют также потенциалом ионизации.

Принятые в Справочнике стандартные состояния химических элементов

| Элемент           | Стандартное состояние     | Элемент            | Стандартное состояние     |
|-------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| Кислород . . . .  | Двухатомный газ           | Ртуть . . . . .    | Жидкость                  |
| Водород . . . . . | » »                       | Цирконий . . . .   | Кристаллическое состояние |
| Гелий . . . . .   | Одноатомный газ           | Свинец . . . . .   | » »                       |
| Неон . . . . .    | » »                       | Бор . . . . .      | » »                       |
| Аргон . . . . .   | » »                       | Алюминий . . . .   | » »                       |
| Криптон . . . . . | » »                       | Бериллий . . . .   | » »                       |
| Ксенон . . . . .  | » »                       | Магний . . . . .   | » »                       |
| Фтор . . . . .    | Двухатомный газ           | Кальций . . . . .  | » »                       |
| Хлор . . . . .    | » »                       | Стронций . . . . . | » »                       |
| Бром . . . . .    | Жидкость                  | Барий . . . . .    | « »                       |
| Йод . . . . .     | Кристаллическое состояние | Литий . . . . .    | » »                       |
| Сера . . . . .    | Ромбическая сера (крист.) | Натрий . . . . .   | » »                       |
| Азот . . . . .    | Двухатомный газ           | Калий . . . . .    | » »                       |
| Фосфор . . . . .  | Белый фосфор (крист.)     | Рубидий . . . . .  | » »                       |
| Углерод . . . . . | Графит                    | Цезий . . . . .    | » »                       |
| Кремний . . . .   | Кристаллическое состояние |                    |                           |

дартном состоянии, и его теплота образования при любой температуре принимается равной нулю.

Используя общее соотношение (IV.2), можно найти уравнения, связывающие между собой все рассматриваемые в Справочнике термодинамические величины.

### 1. Т е п л о т а с у б л и м а ц и и

Теплота сублимации является тепловым эффектом процесса



Поэтому

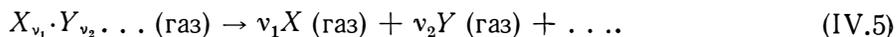
$$\Delta H_{sT}(X, \text{крист.}) = \Delta H^{\circ}f_T(X, \text{газ}) - \Delta H^{\circ}f_T(X, \text{крист.}). \quad (\text{IV.4})$$

Например,

$$\Delta H_{sT}(\text{MgO, крист.}) = \Delta H^{\circ}f_T(\text{MgO, газ}) - \Delta H^{\circ}f_T(\text{MgO, крист.}).$$

### 2. Э н е р г и я д и с с о ц и а ц и и

Энергия диссоциации является тепловым эффектом процесса



Поэтому

$$D_T(X_{v_1} \cdot Y_{v_2} \dots) = v_1 \Delta H^{\circ}f_T(X, \text{газ}) + v_2 \Delta H^{\circ}f_T(Y, \text{газ}) + \dots - \Delta H^{\circ}f_T(X_{v_1} Y_{v_2} \dots, \text{газ}). \quad (\text{IV.6})$$

Например,

$$D_T(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2\Delta H^{\circ}f_T(\text{Al, газ}) + 3\Delta H^{\circ}f_T(\text{O, газ}) - \Delta H^{\circ}f_T(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{газ})$$

или

$$D_T(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2\Delta H^{\circ}f_T(\text{Al, газ}) + 3\Delta H^{\circ}f_T(\text{O, газ}) - \Delta H^{\circ}f_T(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{крист.}) - \Delta H_{sT}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{крист.}).$$

### 3. Энергия ионизации

Энергия ионизации является тепловым эффектом процесса



Поэтому

$$I(X) = \Delta H^\circ f_0(X^+, \text{газ}) + \Delta H^\circ f_0(e^-, \text{газ}) - \Delta H^\circ f_0(X, \text{газ}). \quad (\text{IV.8})$$

Например,

$$I(\text{NO}) = \Delta H^\circ f_0(\text{NO}^+, \text{газ}) + \Delta H^\circ f_0(e^-, \text{газ}) - \Delta H^\circ f_0(\text{NO}, \text{газ})$$

Приведенные в Справочнике значения энергии ионизации отнесены к  $0^\circ \text{ К}$ .

### 4. Сродство к электрону

Сродство к электрону является тепловым эффектом процесса



Поэтому

$$A(X) = \Delta H^\circ f_0(X^-, \text{газ}) - \Delta H^\circ f_0(X, \text{газ}) - \Delta H^\circ f_0(e^-, \text{газ}). \quad (\text{IV.10})$$

В литературе величинам электронного сродства обычно приписывают положительный знак, хотя присоединение электрона сопровождается выделением энергии. Чтобы сохранить единство знаков термодинамических величин, в Справочнике значения электронного сродства даны с отрицательными знаками, как это вытекает из уравнения (IV.10).

Приведенные в Справочнике значения констант равновесия соответствуют реакциям диссоциации, ионизации и испарения веществ, т. е. процессам, сопровождающимся поглощением энергии. Поэтому для сохранения единообразия в таблицах термодинамических свойств II тома Справочника приведены значения констант равновесия, соответствующих реакции



т. е. процессу отрыва электрона от иона, для которого

$$I(X^-) \equiv -A(X) = \Delta H^\circ f_0(X, \text{газ}) + \Delta H^\circ f_0(e^-, \text{газ}) - \Delta H^\circ f_0(X^-, \text{газ}). \quad (\text{IV.12})$$

Например

$$I(\text{O}^-) \equiv -A(\text{O}) = \Delta H^\circ f_0(\text{O}, \text{газ}) + \Delta H^\circ f_0(e^-, \text{газ}) - \Delta H^\circ f_0(\text{O}^-, \text{газ}).$$

Приведенные в Справочнике значения электронного сродства (и соответственно энергии отрыва электрона от иона) отнесены к  $0^\circ \text{ К}$ .

Пересчет тепловых эффектов реакции от одной температуры к другой осуществляется по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2} = & \Delta H_{T_1} - \nu_1(H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ)_{X_1} - \nu_2(H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ)_{X_2} - \dots + \\ & + \nu'_1(H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ)_{X'_1} + \nu'_2(H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ)_{X'_2} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

основанному на законе Кирхгофа. При проведении таких пересчетов необходимо иметь в виду, что теплоты фазовых переходов между кристаллическими модификациями и теплоты плавления учтены при составлении таблиц энтальпии веществ в конденсированном состоянии (см. уравнение III.9). Поэтому вычисляемый по уравнению (IV.13) тепловой эффект реакции всегда соответствует термодинамически равновесным при температуре  $T_2$  состояниям веществ.

**Согласованность.** Взаимная связь между термодинамическими величинами обуславливает необходимость их согласованности. Приведенные в Справочнике термодинамические величины представляют систему согласованных между собой значений. Для обеспечения этой согласованности при выборе термодинамических величин использовались только тепловые эффекты

реакций, непосредственно измеренные в работах. При вычислении по таким данным теплот образования, энергий диссоциации и т. п. необходимы значения ряда других термохимических величин. Во всех случаях такие расчеты производились на основании данных, принятых в Справочнике. В ряде случаев оказывались необходимыми значения некоторых термохимических величин, не рассматриваемых в Справочнике (например, интегральные и дифференциальные теплоты растворения хлористого и фтористого водорода в воде, теплоты растворения галоидных солей щелочных металлов и т. п.). Эти величины принимались по данным справочника Бюро стандартов США [3508].

Обращалось внимание также на согласованность термохимических величин с принятыми в Справочнике значениями термодинамических функций. В связи с этим результаты всех измерений тепловых эффектов при высоких температурах, а также результаты исследования равновесий и измерений давления паров были пересчитаны с использованием принятых в Справочнике значений энтальпий и приведенного термодинамического потенциала компонентов реакций.

**Оценка погрешностей.** Оценка погрешности принятых термохимических величин во многих случаях вызывает большие затруднения. Авторы экспериментальных работ, как правило, приводят погрешности, характеризующие случайные ошибки эксперимента. Наряду со случайными погрешностями результаты измерений могут включать систематические погрешности, вызываемые наличием побочных процессов, систематическими погрешностями измерительных приборов, неопределенностью условий, в которых проводятся измерения и т. п. Правильно оценить эти погрешности, за редким исключением, не представляется возможным. Поэтому значения погрешностей некоторых принятых в Справочнике термохимических величин (особенно оцененных) в ряде случаев являются в какой-то мере произвольными.

Результаты отдельных экспериментальных исследований приводятся обычно в тексте Справочника с той погрешностью, какую им приписывают авторы исследований. Приведенные в тексте значения погрешностей теплот сублимации или теплот реакций, полученные при пересчете экспериментальных данных с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций, являются среднеарифметическими погрешностями.

Совместно со значением термохимической величины, принимаемой в Справочнике, приводится погрешность, которую авторы Справочника считают наиболее обоснованной и используют в дальнейших расчетах (эти величины выделены жирным шрифтом). Погрешности производных величин вычислялись по погрешностям всех величин, используемых при их вычислении. Полагалось, что погрешность производной величины равна квадратному корню из суммы квадратов погрешностей отдельных измерений. Этим объясняется то, что погрешности производных величин иногда имеют неоправданно большое число значащих цифр (число значащих цифр в погрешностях производных величин не отражает степени достоверности их оценки).

Принимаемые в Справочнике значения погрешностей термохимических величин во многих случаях отличаются от приведенных в оригинальных работах, поскольку выбор погрешностей проводился с учетом особенностей экспериментального исследования (или метода оценки), результатов других измерений этой же величины, сравнения данной величины с величинами, полученными для других соединений, погрешностей использованных при проведении расчетов дополнительных данных (теплот образований, термодинамических функций) и т. п. Учитывались также значения погрешностей, приписываемых данной величине авторами других справочников, монографий и обзоров.

## § 21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Большинство принятых в Справочнике значений теплот образования веществ основано на результатах *калориметрических измерений* тепловых эффектов реакций. Подробное описание методов калориметрических измерений приведено в монографиях Попова [332], Росини [3502] и Кубашевского и Эванса [267]. В ряду других методов определения термохимических величин калориметрические методы одни из наиболее точных. Техника калори-

метрических измерений в настоящее время весьма совершенна и обеспечивает получение точных результатов. Основными источниками погрешностей при измерениях этими методами служат побочные процессы, недостаточная точность определения состава (в том числе и фазового состава) продуктов реакции и наличие примесей в исходных веществах.

Для определения теплот образования органических веществ чаще всего измеряются теплоты сгорания. Реже калориметрическим методом определяются теплоты гидрирования, галоидирования и гидрогалоидирования органических веществ. Точность измерения теплот сгорания органических веществ, содержащих углерод, водород, кислород и азот, достигнутая в современных работах, очень высока; так, например, результаты, полученные в ряде работ, воспроизводятся в пределах 0,02—0,05%. Вычисление теплот образования органических веществ на основании измеренных теплот сгорания не представляет больших затруднений, так как состав продуктов их сгорания обычно сравнительно прост и может быть надежно установлен анализом, а теплоты образования основных продуктов сгорания ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) установлены весьма точно.

При сжигании органических веществ, содержащих серу, хлор и бром, возникают затруднения в определении конечного состояния продуктов сгорания, так как в продуктах сгорания эти элементы оказываются в виде нескольких соединений. В этих случаях точность определения теплот сгорания и точность вычисления по таким данным теплот образования сжигаемых веществ не всегда бывают удовлетворительными.

Сжигание соединений, содержащих хлор и бром, обычно производится в присутствии восстановителей (например, водный раствор  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). В таких условиях хлор и бром оказываются полностью в виде соответствующих галоидоводородных кислот. Хорошие результаты при сжигании галоидосодержащих соединений получены при помощи методов вращающейся бомбы и «кварцевой ваты»<sup>1</sup>. Многие галоидосодержащие соединения сгорают с трудом, и их приходится сжигать совместно с другими веществами, что снижает точность измерения. В ряде случаев более точные значения теплот образования галоидозамещенных метана и этилена были получены другими методами, например измерением теплот реакций со щелочными металлами.

Применение калориметрических методов для определения теплот образования неорганических веществ представляет, как правило, более сложную задачу. Во многих случаях теплоты образования неорганических соединений могут быть вычислены на основании измерений теплот сгорания, однако этот метод здесь не имеет такого универсального значения, как для органических веществ. Наряду с измерениями теплот сгорания широко используются измерения теплот растворения, гидролиза, хлорирования, замещения, восстановления и т. п. Конечный состав продуктов реакций, используемых для определения теплот образования неорганических соединений, во многих случаях сложен, и их химический анализ не всегда может быть выполнен с достаточной точностью. Эти обстоятельства приводят к необходимости использовать при вычислении теплот образования неорганических соединений данные по тепловым эффектам ряда реакций и снижают точность получаемых величин.

Важным источником данных о теплотах образования различных соединений, в том числе соединений, нестабильных при комнатной температуре, служат *измерения констант равновесий*. Описание различных методов исследований равновесий приведено в обзорах Кубашевского и Эванса [267], Введенского [119] и Коттрелла [255].

Частным случаем исследований равновесий являются *измерения давлений паров* над твердыми и жидкими веществами. Важнейшими методами измерения давлений паров являются эффузионный метод Кнудсена, метод испарения с открытой поверхности Ленгмюра и метод измерения в потоке (динамический метод). Описание этих методов имеется в справочнике Несмеянова [3086] и в монографии Введенского [119a].

Для определения значения константы равновесия необходимо знать молекулярный состав продуктов исследуемой реакции. Результаты различных термодинамических исследований, в первую очередь масс-спектрометрических, показали, что состав продуктов химиче-

<sup>1</sup> Сущность метода «кварцевой ваты» заключается в том, что сжигание осуществляется в калориметрической бомбе, внутренние стенки которой выложены кварцевой ватой, смоченной раствором восстановителя. Большая поверхность соприкосновения обеспечивает полный переход свободного галоида в раствор соответствующей галоидоводородной кислоты.

ских реакций во многих случаях весьма сложен, особенно при высоких температурах <sup>1</sup>. Вопросы, связанные с усложнением молекулярного состава веществ в газообразном и конденсированном состояниях при высоких температурах, подробно рассматриваются в обзоре Бруэра и Серси [95].

Для вычисления теплоты образования в стандартных условиях одного из компонентов реакции, помимо констант равновесия, необходимо также знать теплоты образования остальных компонентов реакции и значения термодинамических функций всех компонентов реакции. Авторы оригинальных исследований равновесий при вычислении значений теплот образования использовали значения термодинамических функций, во многих случаях существенно отличающиеся от принятых в настоящем Справочнике. Для обеспечения согласованности приведенных данных результаты оригинальных работ были пересчитаны по принятым в Справочнике значениям термодинамических функций и теплот образования компонентов реакции. При проведении таких расчетов учитывались современные данные о составе продуктов реакции. В ряде случаев такой пересчет привел к уточнению, а иногда и к полному изменению результатов расчетов авторов оригинальных работ.

Расчет значения теплоты реакции на основании измерения констант равновесия (в том числе теплоты сублимации по измерениям давления паров) может выполняться двумя путями. Первый путь, обычно используемый в более старых работах, основан на II законе термодинамики, а именно на уравнении Вант-Гоффа для изобары реакции

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta H_T}{T} + \text{const.} \quad (\text{IV.14})$$

Для определения теплоты реакции по этому методу необходимы и достаточны данные о константах равновесия при двух температурах (в уравнение входят два неизвестных  $\Delta H_T$  и const). Практически теплота реакции определяется на основании значений констант равновесия в некотором интервале температур путем построения графика или аналитического определения углового коэффициента прямой, выражающей зависимость  $\ln K_p$  от  $1/T$ .

Второй метод, широко используемый в последнее время, основан на уравнении (I.15), согласно которому

$$\Delta H_0 = T (\Delta \Phi_T^* - R \ln K_p). \quad (\text{IV.15})$$

Для вычисления теплоты реакции по уравнению (IV.15) необходимы значения  $\Phi_T^*$  для всех веществ, участвующих в реакции, и хотя бы одно значение константы равновесия. Расчет по этому методу имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с расчетом, основанным на зависимости  $\ln K_p$  от температуры. В частности, разброс экспериментальных данных часто не позволяет надежно определить угловой коэффициент прямой  $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , что приводит к погрешностям в тепловом эффекте реакции до 10—20 ккал/моль. В то же время использование даже сравнительно неточных значений приведенных термодинамических потенциалов  $\Phi_T^*$ , имеющих погрешность, равную  $\pm 1$  ккал/моль·град, приводит к ошибке в  $\pm 1$  ккал/моль, если измерения выполнены при 1000° К, и в  $\pm 2$  ккал/моль — при 2000° К.

Важным достоинством метода расчета, основанного на уравнении (IV.15), является то, что он позволяет учесть сложный состав продуктов реакции, в том числе сложный состав паров (см. [296]). Поэтому в настоящем Справочнике расчеты теплот реакции на основании данных по равновесиям производились, как правило, по уравнению (IV.15).

Для исследования равновесий при высоких температурах могут быть использованы *метод взрыва в сферической бомбе* [169,297] и *метод исследования равновесий в пламенах* [122]. Метод взрыва в сферической бомбе заключается в измерении давления, развиваемого при адиабатическом взрыве смеси газов в закрытом сосуде. Найденное из опыта значение

<sup>1</sup> В определенных условиях основными продуктами испарения или важными составными частями насыщенных паров являются такие «необычные» молекулы, как Ва<sub>2</sub>О, Ва<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, Ва<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>О, AlО, Мо<sub>3</sub>О<sub>9</sub>, Мо<sub>4</sub>О<sub>12</sub>, Al<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Ве<sub>3</sub>О<sub>2</sub>, В<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и т. п. Кроме того, при высоких температурах становится сложным также и состав конденсированных фаз; например, в определенных условиях могут существовать фазы переменного состава и такие соединения, как AlО (тв.) и Al<sub>2</sub>О (тв.).

давления взрыва позволяет вычислить теплоту образования одного из продуктов сгорания. Этот метод был успешно применен для определения теплот образования и энергий диссоциации  $F_2$ ,  $ClF$ ,  $OH$ ,  $SiO$ ,  $SiO_2$  (газ),  $COF_2$  и некоторых галоидозамещенных метанов.

При определении констант равновесия на основании исследования равновесия в пламенах измеряется интенсивность спектра излучения одного из компонентов реакции. Этот метод был особенно успешно использован при определении энергий диссоциации окислов щелочно-земельных металлов.

Метод взрыва в сферической бомбе и спектроскопическое исследование равновесий в пламенах позволяют определять значения теплот образования и энергий диссоциации веществ, образующихся только при высоких температурах. Основные затруднения, возникающие при проведении исследований этими методами, заключаются в определении состава продуктов реакции при высоких температурах.

В последние годы все более широкое распространение приобретает *масс-спектрометрический метод* определения термодинамических величин. Описание этого метода можно найти, например, в монографиях Бернарда [90] и Коттрелла [255]. В результате масс-спектрометрических исследований измеряются потенциалы появления и ионизации, а также интенсивности токов образующихся ионов. Если в результате электронного удара происходит разрыв связи в молекуле, то найденные экспериментально потенциалы появления и ионизации позволяют вычислить энергию диссоциации этой связи. При этом необходимо знать энергию электронного возбуждения и кинетическую энергию осколков молекулы. Во многих случаях, однако, отнесение измеренного потенциала появления иона к конкретному процессу вызывает затруднения. Для вычисления энергии диссоциации связи необходимо также знать температуру, при которой происходит диссоциативная ионизация. Как показали Тальрозе и Франкевич [407], в ионизационной камере масс-спектрометра с источником типа Нира между стенками камеры и газом достигается температурное равновесие. Учитывая это обстоятельство, при пересчете результатов масс-спектрометрических работ, в которых температура молекулярного пучка специально не оговорена, в Справочнике принималось, что процессы диссоциативной ионизации протекали при температуре ионного источника. Температура стенок ионного источника приближенно принималась равной  $500^\circ K$ .

Весьма плодотворным оказалось применение масс-спектрометрического метода при измерении давлений паров веществ в конденсированном состоянии. В отличие от обычных методов измерения давления паров масс-спектрометрический метод позволяет определять молекулярный состав продуктов испарения и получать данные, характеризующие каждый компонент насыщенного пара. Можно привести большое число примеров, когда именно масс-спектрометрический метод позволил выяснить состав паров и найти правильные значения теплот сублимации. При проведении таких исследований измеряется зависимость интенсивности ионного тока данного компонента пара от температуры. Поскольку интенсивность ионного тока пропорциональна давлению, теплота сублимации данного компонента пара (или теплота реакции между газообразными веществами, если были измерены интенсивности соответствующих ионных токов) может быть вычислена по уравнению (IV. 14). Более точные значения тепловых эффектов могут быть получены при помощи уравнения (IV. 15), однако для такого расчета необходимы значения парциальных давлений, для вычисления которых нужна оценка поперечных сечений ионизации атомов и молекул.

Теплоты образования некоторых веществ могут быть вычислены на основании измерений *э. д. с. гальванических элементов* ( $PbO$ ), а также на основании измерений *производительности растворимости* труднорастворимых веществ ( $PbF_2$ ). Эти методы рассмотрены в работах Кубашевского и Эванса [267] и Бруэра [1093]. Обзор методов определения энергий связи, основанных на *исследованиях кинетики реакций*, можно найти в работах Шварца [3912] и Коттрелла [255]. Эти методы были успешно применены при определении теплот образования ряда радикалов.

Энергии диссоциации двухатомных молекул могут быть найдены в результате исследования их спектра<sup>1</sup>. Подробное изложение различных *спектроскопических методов опреде-*

---

<sup>1</sup> Энергии диссоциации многоатомных молекул, за редкими исключениями, не могут быть определены спектроскопическими методами из-за сложности соответствующих спектров.

ления энергии диссоциации содержится в монографии Гейдона [1668] (см. также работы Герцберга [2020] и Коттрелла [255]).

Спектроскопическое определение энергии диссоциации молекулы требует нахождения энергии диссоциационного предела по отношению к нижнему уровню ( $v = 0, J = 0$ ) основного состояния и определения электронных состояний продуктов диссоциации. Энергия диссоциационного предела может быть определена: 1) по границе схождения полос с примыкающим к ней сплошным спектром в спектре поглощения; 2) по преддиссоциации в спектре; 3) по длинноволновой границе сплошного спектра поглощения и 4) в результате изучения атомной флюоресценции. Энергия диссоциационного предела может быть также приближенно оценена экстраполяцией экспериментально наблюдаемых уровней колебательной энергии.

Энергетические состояния продуктов диссоциации часто не могут быть установлены из данных, полученных в результате исследований спектров. В ряде случаев определение состояния продуктов диссоциации может быть выполнено теоретически по правилам корреляции электронных состояний молекул и образующих ее атомов, предложенных Вигнером и Витмером [4267]. В тех случаях, когда интерпретация энергетических состояний продуктов диссоциации однозначна, спектроскопические исследования благодаря высокой точности, с которой могут быть измерены энергии диссоциационных пределов, позволяют определять наиболее точные значения энергий диссоциации. В частности, такие данные были получены для 20 молекул, рассматриваемых в Справочнике ( $O_2, N_2, Cl_2, Br_2, J_2, CO, N_2$  и др.).

Для ряда двухатомных молекул, спектры которых исследованы недостаточно полно, энергии диссоциации могут быть оценены только приближенно при помощи экстраполяции уровней колебательной энергии, наблюдаемых экспериментально, к диссоциационному пределу. Возможны различные способы проведения такой экстраполяции. Наиболее прост метод линейной экстраполяции, впервые предложенный Бэрджем и Шпонер [830] и основанный на использовании потенциальной функции Морзе (см. стр. 43)<sup>1</sup>. Линейная экстраполяция выполняется обычно аналитически при помощи соотношения (I.12). Экстраполяция наблюдаемых экспериментально колебательных уровней энергии к диссоциационному пределу может быть проведена также графически. Следует отметить, что возможны различные формы графической экстраполяции: построение графиков функций  $\Delta G(v + 1/2)$  от  $G(v)$ ,  $\Delta G(v + 1/2)$  от  $v + 1/2$ , а также зависимости полной энергии каждого колебательного уровня  $T_v = v_0 + G(v)$  от  $\Delta G(v + 1/2)$ .

При помощи различных методов экстраполяции в настоящем Справочнике были оценены энергии диссоциации 18 двухатомных молекул ( $SiCl, MgF, MgCl, NH, NS$  и др.). Точность полученных таким образом значений энергии диссоциации зависит от характера связи в молекуле, числа известных из опыта колебательных уровней и в некоторой степени от способа экстраполяции. Вопросы точности и применимости метода экстраполяции колебательных уровней для определения энергии диссоциации подробно обсуждаются в работах Гейдона [1668, 141, 1665].

Следует подчеркнуть, что экстраполяция справедлива лишь в тех случаях, когда потенциальная кривая имеет форму, которая достаточно удовлетворительно описывается функцией Морзе. В ряде работ [2996, 2995, 643, 2037] было показано, что для некоторых молекул, например  $AlF$  и  $AlCl$ , потенциальные кривые возбужденных электронных состояний имеют максимумы, расположенные выше диссоциационных пределов этих состояний. Экстраполяция колебательных уровней таких состояний приводит к завышенным значениям энергии диссоциации. Кроме того, линейная экстраполяция приводит к существенно заниженным результатам в тех случаях, когда природа связи в молекуле в значительной степени обусловлена ионными силами (например, в  $AlF$  или  $LiF$ ).

Энергии диссоциации молекул, спектры которых вообще не исследовались и для которых нет термодимических данных (например, энергии диссоциации  $NF, MgN, BeN, PCl, PF, SF$  и др.), оценивались в настоящем Справочнике при помощи различных приближенных соотношений и закономерностей, позволяющих получать ориентировочные значения искомых энергий диссоциации.

<sup>1</sup> При использовании более сложных выражений для потенциальной энергии молекулы можно получить другие, более сложные соотношения (см. например, работы Липпинкотта и Шредера [2624, 2625], Варшни [4072] и др.).

## § 22. ПРИБЛИЖЕННЫЕ ОЦЕНКИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Для многих веществ, рассматриваемых в Справочнике, отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие достаточно надежно определить теплоты образования или энергии диссоциации. В таких случаях для определения термодимических величин и проверки их соответствия другим термодимическим величинам, принятым в настоящем Справочнике, применялись различные эмпирические и полуэмпирические методы расчета.

В Справочнике широко используется метод «сравнительного расчета», предложенный Карапетьянцем [220, 221, 215, 216, 217, 218]. В основу этого метода положен принцип симбатности свойств в рядах соединений, сходных по своим химическим свойствам и структуре молекул. Основываясь на многочисленных примерах, Карапетьянц, в частности, показал, что теплоты образования сходных рядов соединений (например, KF, KCl, KBr, KI и NaF, NaCl, NaBr, NaI) находятся в линейной зависимости друг от друга. Линейная зависимость наблюдается также и между различными свойствами одного и того же ряда сходных соединений (например, между  $\Delta H_s$  и  $\Delta H_f$ ,  $S_{298,15}$  и  $D_0$  и т. д.). Путем построения соответствующих графиков можно с той или иной точностью оценивать значения термодимических величин. Следует, однако, отметить, что метод Карапетьянца приводит к хорошим результатам лишь в случае использования данных для соединений, достаточно близких друг к другу. Проведенные авторами Справочника расчеты показали, что метод Карапетьянца применим не только для стабильных соединений, но позволяет также оценивать теплоты образования радикалов. Это обстоятельство имеет большое практическое значение, так как термодимические данные для радикалов особенно скудны. В ряде случаев метод Карапетьянца использовался в Справочнике для проверки согласованности термодимических величин и для оценки их погрешностей.

Широкое применение в литературе получил метод определения энергии диссоциации веществ, основанный на принципе аддитивности средних энергий связи. При проведении таких расчетов предполагается, что для данной пары атомов энергия связи одной и той же кратности остается постоянной во всех соединениях. Такая сравнительно простая схема широко использовалась в ряде работ [357, 358, 199, 127, 471, 255] (в работе [468] приведены значения средних энергий связи, вычисленные в соответствии с современными термодимическими данными). Однако при проведении расчетов таким наиболее простым методом совершенно не учитывается влияние на энергию связи соседних атомов и групп атомов. Это приводит в ряде случаев к значительным погрешностям. В работах Татевского [409] и Татевского и Папулова [411, 412, 413] наиболее последовательно рассмотрен вопрос о связи энергии диссоциации молекулы с ее строением. В этих работах показано, что точные расчеты возможны только в сочетании с детальной классификацией химических связей, и дана такая классификация для некоторых гомологических рядов. Разработанная авторами [409, 411] наиболее полная классификация связей в алканах включает в качестве частных случаев классификации, предлагавшиеся ранее в других работах. Татевский и Папулов [412] рассмотрели также разработанный Бернштейном [761] метод представления энергии диссоциации молекул как суммы взаимодействий составляющих ее атомов и показали, что он приводит к окончательным уравнениям, принципиально не отличающимся от уравнений, введенных на основании классификации связей.

Необходимо отметить, что метод определения энергии диссоциации соединений по энергиям диссоциации отдельных связей в случае неорганических веществ не приводит к таким точным результатам, как для гомологических рядов органических соединений. Это объясняется значительно большей специфичностью связей в неорганических веществах, не позволяющей создать общую и в то же время детальную классификацию связей и приписать отдельным связям значения энергии диссоциации, остающиеся постоянными для достаточно большой группы веществ.

В некоторых случаях в Справочнике использовался метод оценки теплот сгорания органических веществ, предложенный Харашем [2392] (см. также [468, 471, 214, 271]), и метод «полусумм», предложенный Беркенгеймом [89] (см. также [470]).

Экспериментальные исследования теплот образования или энергий диссоциации, как правило, позволяют определять значения этих величин для одной из изотопных модификаций молекул соответствующего вещества. В большинстве случаев разница между теплотами

образования различных изотопных модификаций молекул вещества не превышает погрешности результатов их измерений. Однако в тех случаях, когда это необходимо, энергии диссоциации, а следовательно, и теплоты образования всех изотопных модификаций данного вещества могут быть вычислены, если известна энергия диссоциации какой-либо одной модификации. Поскольку внутримолекулярное силовое поле практически не зависит от изотопного состава молекулы, значение величины  $D_e$  (см. стр. 42), также не зависит от изотопного состава молекул. Поэтому разность между энергиями диссоциации двух изотопных модификаций молекулы  $ABCD$  может быть вычислена по уравнению

$$D_0(A'B'C'D') - D_0(A''B''C''D'') = G(0, 0, 0, \dots)_{A''B''C''D''} - G(0, 0, 0, \dots)_{A'B'C'D'}, \quad (IV.16)$$

где  $G(0, 0, 0, \dots)_{A'B'C'D'}$  и  $G(0, 0, 0, \dots)_{A''B''C''D''}$  — колебательные энергии этих молекул в основных состояниях (см. ур-ния (I.5) и (I.49)).

Если колебательные постоянные определены достаточно точно, погрешность вычисления разности энергий диссоциации по уравнению (IV.16) не превышает погрешности лучших экспериментальных измерений.

### § 23. СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ВЕЛИЧИНАМ

При выборе термодимических величин авторы Справочника ориентировались в первую очередь на оригинальные работы. Вместе с тем широко использовались материалы различных справочных изданий. Справочник Быховского и Россини [813] представляет большую ценность, так как в нем собраны и обработаны результаты огромного числа термодимических исследований, начиная с работ Бертло и Томсона и до 1934 г. Этот справочник послужил основой для большинства более поздних изданий.

Справочник «Термические константы неорганических веществ», составленный Брицке, Капустинским, Веселовским, Шамовским, Ченцовой и Анваер [98] на основании работы Быховского и Россини [813], был первым изданием такого рода на русском языке. Работа [813] была дополнена материалом из справочника Ландольта — Бернштейна и монографий Келли [2355, 2365, 2356, 2357, 2358, 2360], а также данными из оригинальных работ за 1936—1940 гг. Однако, оставаясь в целом полезным, справочник [98] имеет серьезные недостатки. Так, при внесении в численные данные исправлений авторы допустили внутреннюю несогласованность некоторых данных. Например, ими были существенно изменены теплоты образования окиси алюминия и окиси бора, а теплоты образования ряда других соединений, которые вычисляются при помощи этих величин, оставлены без изменения.

Основным современным справочным изданием по теплотам образования и теплотам фазовых переходов является справочник Национального бюро стандартов США [3508]. По количеству рассматриваемых соединений и полноте охвата литературного материала этот справочник уникален. К сожалению, по отдельным соединениям литература использована только до 1947—1950 гг. и в справочнике нет текстов с обоснованием выбора величин, что в некоторых случаях приводит к затруднениям.

Большую ценность представляют обзоры Бруэра и др. по термодинамическим свойствам элементов, нитридов, карбидов, сульфидов, силицидов, фосфидов, обычных газов, галоидных соединений [1093] и окислов [917]. В этих обзорах дается краткое обоснование принятых величин и приведены оригинальные оценки.

В работах Кубашевского и Эванса [267, 2494, 2495] приведены теплоты образования и теплоты сублимации ряда соединений. Важное достоинство этих работ состоит в том, что в них даются оценки погрешности принятых величин. Кухлин [1193] составил сводку теплот образования окислов, причем также оценил погрешности принятых величин. В этой сводке были использованы работы, опубликованные до сентября 1953 г. Работа Коттрелла [255] и обзор Кондратьева [243] посвящены выбору значений средних энергий связи и энергий диссоциации связей, причем последние представляют особую ценность при вычислении теплот образования радикалов и молекул, нестабильных в обычных условиях.

Обзор результатов и методов измерения сродства к электрону приводится в работах Притчарда [3330] и Бучельниковой [116].

Часть 2

ВЫБОР ИСХОДНЫХ ПОСТОЯННЫХ  
И ВЫЧИСЛЕНИЕ ТАБЛИЦ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ



## КИСЛОРОД

(O, O<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>3</sub>)

В настоящей главе рассмотрены одноатомный кислород и его положительный и отрицательный ионы, двухатомный кислород и его положительный ион и озон. Приведенные данные позволяют с достаточно высокой точностью вычислять состав и термодинамические свойства кислорода и продуктов его диссоциации и ионизации до температуры 20 000° К. Многозарядные ионы одноатомного кислорода даже при температуре 20 000° К образуются в ничтожных количествах, и учитывать их, за исключением специальных случаев, нет необходимости.

Соединения кислорода с другими элементами рассматриваются в последующих главах Справочника.

## § 24. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**O.** Атом кислорода в основном состоянии <sup>3</sup>P имеет 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> электронную конфигурацию, которой соответствуют еще два состояния: <sup>1</sup>D и <sup>1</sup>S. При возбуждении одного 2p-электрона образуются три серии термов: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(<sup>4</sup>S)nl; 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(<sup>2</sup>D)nl и 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(<sup>2</sup>P)nl, границы которых расположены на 109 837, 136 650 и 150 304 см<sup>-1</sup> выше нижнего <sup>3</sup>P<sub>2</sub> уровня этого атома. Первая серия состоит из триплетных и квинтетных состояний с L = l, вторая — из синглетных и триплетных состояний с L = 2 (при l = 0); L = 1, 2, 3 (при l = 1) и L = l; l ± 1, l ± 2 (при l ≥ 2), третья серия состоит из синглетных и триплетных состояний с L = 1 (при l = 0) и L = l, l ± 1 (при l ≥ 1). Первые возбужденные состояния этих серий (n = 3) имеют энергии 73 767,81 см<sup>-1</sup>, 101 143 см<sup>-1</sup> и 113 910 см<sup>-1</sup> соответственно.

Помимо состояний, соответствующих электронной конфигурации 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>nl, атом кислорода имеет большое число состояний, соответствующих возбуждению одного 2s-электрона (конфигурация 1s<sup>2</sup>2s2p<sup>4</sup>nl), одновременному возбуждению двух электронов и т. д. Однако энергии таких уровней весьма велики (свыше 200 000 см<sup>-1</sup>), и поэтому все они, за исключением уровней серии 1s<sup>2</sup>2s2p<sup>4</sup>(<sup>4</sup>P)nl, в настоящем Справочнике не рассматриваются.

В табл. 16 приведены уровни энергии атома кислорода, соответствующие конфигурации электронов 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, трем сериям 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>nl и серии 1s<sup>2</sup>2s2p<sup>4</sup>(<sup>4</sup>P)nl, принятые на основании величин, рекомендуемых Мур [2941]. Следует отметить что в этой сводке приводятся данные только для небольшой части уровней указанных серий, главным образом для термов с L ≤ 2. Переходы между остальными уровнями в спектре одноатомного кислорода экспериментально не наблюдались. Так, для серии 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(<sup>4</sup>S)nl известны только энергии возбуждения уровней с l ≤ 2 и n ≤ 11, причем P-термы известны только с n ≤ 6 (за исключением 5p<sup>5</sup>P- и 6p<sup>5</sup>P-уровней), а D-термы — с n ≤ 10. Еще более ограниченные данные имеются для состояний, относящихся к трем остальным сериям: для серии 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(<sup>2</sup>P)nl это несколько P- и D-термов с n = 3 и, наконец, для серии 1s<sup>2</sup>2s2p<sup>4</sup>(<sup>4</sup>P)nl — термы 2p<sup>5</sup> <sup>5</sup>P и 2p<sup>5</sup> <sup>5</sup>P.

В связи с этим энергии возбуждения тех состояний рассматриваемых серий, для которых отсутствуют экспериментальные данные, были оценены в соответствии с правилами, сформулированными в § 2 (см. стр. 37) и на основании некоторых закономерностей, наблюдающихся в расположении и электронных состояний атома кислорода. Так, в серии 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(<sup>4</sup>S)nl термам 5p<sup>5</sup>P и 6p<sup>5</sup>P была приписана энергия возбуждения соответствующих триплетных термов (вносимая этим погрешность составляет примерно 200 см<sup>-1</sup>); всем термам этой серии с

## Уровни энергии атома кислорода

| Номер<br>уровня | Состояние  |  | Статисти-<br>ческий<br>вес                                  | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|--|---|------------------------------|
|                 | электронная конфигурация   | терм   |   |                              |
| 0               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>  | 5   | 0,0                          |
| 1               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub>  | 3   | 158,5                        |
| 2               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>  | 1   | 226,5                        |
| 3               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>  | <sup>1</sup> D   | 5   | 15867,7                      |
| 4               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>  | <sup>1</sup> S   | 1   | 33792,4                      |
| 5               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 3s   | <sup>5</sup> S   | 5   | 73767,8                      |
| 6               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 3s   | <sup>3</sup> S   | 3   | 76794,7                      |
| 7               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 3p   | <sup>5</sup> P   | 15  | 86629                        |
| 8               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 3p   | <sup>3</sup> P   | 9   | 88630                        |
| 9               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 4s   | <sup>5</sup> S   | 5   | 95476                        |
| 10              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 4s   | <sup>3</sup> S   | 3   | 96226                        |
| 11              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 3d   | <sup>3</sup> D, <sup>5</sup> D   | 40  | 97446                        |
| 12              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 4p   | <sup>3</sup> P, <sup>5</sup> P   | 24  | 99250                        |
| 13              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 3s   | <sup>3</sup> D   | 15  | 101143                       |
| 14              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 4d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 5s<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 3s   | <sup>3</sup> D, <sup>5</sup> D<br><sup>3</sup> S, <sup>5</sup> S<br><sup>1</sup> D                   | 53  | 102800                       |
| 15              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 5p   | <sup>3</sup> P, <sup>5</sup> P *   | 24  | 103870                       |
| 16              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 5d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 6s<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 6p   | D<br>S<br><sup>3</sup> P, <sup>5</sup> P *   | 72  | 105500                       |
| 17              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 6d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 7s, 7p, 7d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 8s   | D<br>S, P *, D<br>S  | 120   | 107200                       |
| 18              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 8p, 8d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 9s, 9p, 9d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 10s, 10p, 10d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 11s | P *, D<br>S, P *, D<br>S, P *, D<br>S  | 216   | 108400                       |
| 19              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 11p, 11d<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) n = 12, 13, l = 0, 1, 2<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S) 4 ≤ n ≤ 13, 3 ≤ l ≤ 12  | P *, D *<br>S *, P *, D *<br>F*—R*   | 3424 <sup>a</sup><br>4576 <sup>b</sup><br>5928 <sup>b</sup> | 109837                       |
| 20              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 3p<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) 3s<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 3p<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) 3s                         | <sup>3</sup> D, <sup>3</sup> F, <sup>1</sup> F<br><sup>3</sup> P<br><sup>1</sup> D<br><sup>1</sup> P | 60  | 114100                       |
| 21              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 4s   | <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> D *   | 20  | 122800                       |
| 22              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 3p<br>1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 3d   | <sup>1</sup> P *, <sup>3</sup> P *<br>S *, P *, D *, F, G  | 112   | 124000                       |

Таблица 16 (окончание)

| Номер уровня | Состояние  |  | Статистический вес   | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--|--|--|--------------------|
|              | электронная конфигурация   | терм   |  |                    |
| 23           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 4p$<br>$1s^2 2s 2p^5$  | $^3D$<br>$^3P$   | 24   | 126000             |
| 24           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2P) 3p$  | $^1P, ^3P^*, ^3D$  | 27   | 127500             |
| 25           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2P) 3p$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 5s$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 4p$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 4d$   | $^1D$<br>$^1D, ^3D^*$<br>$P^*, D^*, F^*$<br>$S^*, P^*, D^*, F, G$                  | 170  | 129600             |
| 26           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2P) 3p$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 6s$   | $^1S, ^3S^*$<br>$^1D, ^3D^*$   | 24   | 131700             |
| 27           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 5p$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 5d$   | $P^*, D^*, F^*$<br>$S^*, P^*, D^*, F, G$   | 160  | 132200             |
| 28           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 6p$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 6d$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 7s$  | $P^*, D^*, F^*$<br>$S^*, P^*, D^*, F^*, G^*$<br>$^1D, ^3D^*$                       | 180  | 133600             |
| 29           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 4 \leq n \leq 13, 3 \leq l \leq 12$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 7p - 13p$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 7d - 13d$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2D) 8s - 13s$ | $L = l; l \pm 1; l \pm 2$<br>$P^*, D^*, F^*$<br>$S^*, P^*, D^*, F^*, G^*$<br>$D^*$ | 9280 <sup>a</sup><br>12160 <sup>b</sup><br>15540 <sup>b</sup>  | 136650             |
| 30           | $1s^2 2s^2 2p^3 (^2P) 3d$<br>$1s^2 2s^2 2p^3 (^2P) 4 \leq n \leq 13, 0 \leq l \leq 12$   | $P^*, D^*, F^*$<br>$L = l; L = l \pm 1$  | 5964 <sup>a</sup><br>7692 <sup>b</sup><br>9720 <sup>b</sup>    | 150300             |
| 31           | $1s^2 2s 2p^5$<br>$1s^2 2s 2p^4 (^4P) 3 \leq n \leq 13, 0 \leq l \leq 12$  | $^1P^*$<br>$L = l; l \pm 1$  | 12027 <sup>a</sup><br>15483 <sup>b</sup><br>19539 <sup>b</sup> | 229700             |

\* Уровень экспериментально не наблюдался.

а При  $n \leq 11$ .б При  $n \leq 12$ .в При  $n \leq 13$ .

$L \geq 3$  была приписана энергия границы серии, т. е.  $109\,837\,см^{-1}$ . При этом максимальная погрешность при оценке энергии термов этой серии допущена для состояний  $4f\ ^3F$  и  $4f\ ^5F$  и составляет около  $4000\,см^{-1}$ . Однако благодаря высокой энергии возбуждения состояний этой серии (свыше  $102\,000\,см^{-1}$ ) указанная неточность не приводит к существенным ошибкам в результатах последующих расчетов (см. ниже стр. 175). Аналогичное положение имеет место для уровней других серий благодаря тому, что все состояния, для которых отсутствуют экспериментальные данные, расположены на  $100\,000 - 120\,000\,см^{-1}$  выше основного  $^3P_2$ -состояния атома кислорода. В табл. 16 приведены оцененные энергии возбуждения уровней четырех указанных серий. Состояния с энергиями, близкими по величине, объединены в один уровень со средней энергией возбуждения и суммарным статистическим весом. В табл. 16 приведены уровни этих серий со значениями главного квантового числа  $n \leq 13$ .

$O^+$ . Положительно заряженный ион одноатомного кислорода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^3$ , которой соответствуют три терма:  $^4S$ ,  $^2D$  и  $^2P$ . Термы, связанные с возбуждением  $2s$ - и  $2p$ -электронов, имеют энергии, превышающие  $100\,000\text{ см}^{-1}$ , и не рассматриваются в Справочнике. В табл. 17 приведены энергии возбуждения и статистические веса  $^4S$ ,  $^2D$  и  $^2P$ -состояний иона  $O^+$ , принятые по Мур [2941].

Таблица 17

Уровни энергии ионов  $O^+$  и  $O^-$

| Ион   | Номер уровня | Состояние                |             | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|-------|--------------|--------------------------|-------------|--------------------|---------------------------|
|       |              | электронная конфигурация | терм        |                    |                           |
| $O^+$ | 0            | $1s^2 2s^2 2p^3$         | $^4S_{3/2}$ | 4                  | 0                         |
|       | 1            | $1s^2 2s^2 2p^3$         | $^2D$       | 10                 | 26 817                    |
|       | 2            | $1s^2 2s^2 2p^3$         | $^2P$       | 6                  | 40 467                    |
| $O^-$ | 0            | $1s^2 2s^2 2p^5$         | $^2P_{3/2}$ | 4                  | 0                         |
|       | 1            | $1s^2 2s^2 2p^5$         | $^2P_{1/2}$ | 2                  | 180                       |

$O^-$ . Отрицательно заряженный ион одноатомного кислорода имеет в основном  $^2P$ -состоянии электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^5$ . По аналогии с изоэлектронным атомом F и ионами  $Ne^+$ ,  $Na^{++}$  и т. д. возбужденные состояния иона  $O^-$  должны иметь энергии, превышающие  $100\,000\text{ см}^{-1}$ , что почти на порядок превышает его потенциал ионизации и позволяет предполагать отсутствие стабильных возбужденных состояний у иона  $O^-$ . Это предположение находит подтверждение в отсутствии спектров отрицательно заряженного иона кислорода.

Дублетное расщепление основного состояния  $^2P$  на компоненты  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$  принято равным  $180\text{ см}^{-1}$  на основании экстраполяции этой величины в ряду изоэлектронных атомов и ионов: F,  $Ne^+$ ,  $Na^{++}$ ,  $Mg^{+++}$  и т. д. — по данным, приведенным у Мур [2941] (см. табл. 17). Так же как у изоэлектронных ионов и атома F, основное  $^2P$ -состояние иона  $O^-$  должно быть обращенным состоянием.

$O_2$ . Согласно теоретическим представлениям [2933, 1627], молекула кислорода должна иметь 9 стабильных состояний (включая основное), соответствующих двум нижним электронным конфигурациям и имеющих энергии возбуждения ниже  $100\,000\text{ см}^{-1}$ . Семь первых состояний ( $X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^+, C^3\Sigma_u^-$ ) идентифицированы в спектрах кислорода. Два последних ( $d^1\Delta_u$ - и  $e^1\Sigma_u^+$ -состояния), возможно, могут быть отождествлены с состояниями, наблюдавшимися Танака [3930]<sup>1</sup>.

На рис. 5 приведена схема электронных состояний молекулы  $O_2$  с указанием переходов, наблюдавшихся в спектрах. Следует отметить, что большинство переходов между известными электронными состояниями  $O_2$  запрещено правилами отбора; в связи с этим большинство состояний наблюдалось только в спектре поглощения кислорода при использовании больших поглощающих слоев.

Наиболее точные значения молекулярных постоянных  $O_2$  в основном состоянии могут быть определены из анализа полос системы Шумана — Рунге, соответствующей переходу  $C^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$  и лежащей в области  $1750\text{—}4400\text{ \AA}$ . Другие системы полос в спектре кислорода получены главным образом в поглощении, и их анализ позволяет определить постоянные  $O_2$  только для первых колебательных уровней основного состояния.

Анализ вращательной структуры большого числа полос системы Шумана — Рунге,

<sup>1</sup> В литературе отсутствует единая система обозначения возбужденных электронных состояний  $O_2$ , в Справочнике для синглетных состояний принимаются обозначения  $a, b, c$ , а для триплетных —  $A, B, C \dots$  (в порядке возрастания их энергий возбуждения).

полученных в спектрах поглощения и испускания на приборах с большой дисперсией, был выполнен в работах [3150, 2635, 1234], причем Лохте-Холтгревен и Дике [2635] исследовали полосы этой системы вплоть до  $v'' = 21$ . Керри и Герцберг [1234] на основании полученных

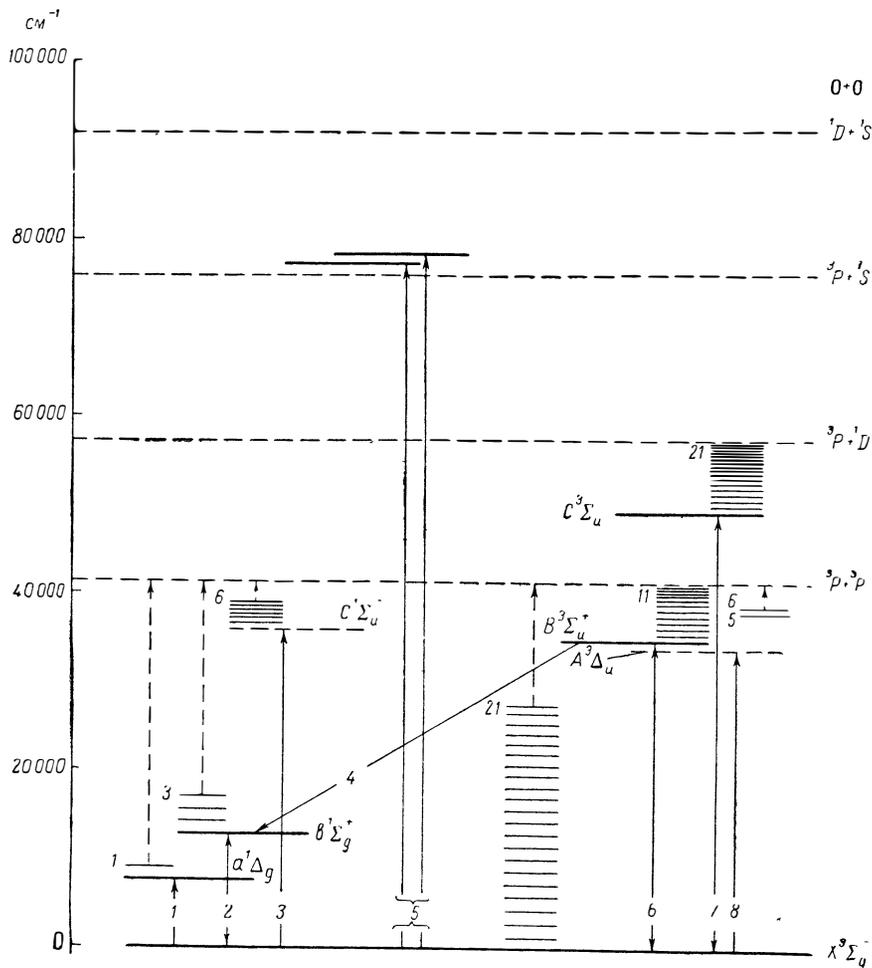


Рис. 5. Схема уровней энергии молекулы  $O_2$

Жирными горизонтальными линиями обозначены электронные состояния. Более тонкие линии соответствуют колебательным уровням. Цифра слева указывает число наблюдавшихся уровней в данном состоянии. Пунктирные стрелки указывают на диссоциационные пределы электронных состояний. Эти пределы отмечены пунктирными горизонтальными линиями. Электронные переходы, наблюдавшиеся в спектре  $O_2$ , обозначены сплошными стрелками, где 1 — система полос  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ , 2 — система полос  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  (атмосферные полосы), 3 — система полос  $c^1\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ , 4 — система полос  $B^3\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$  (полосы Брайда-Гейдона), 5 — система полос Такака, 6 — система полос  $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  (полосы Герцберга), 7 — система полос  $C^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  (полосы Шумана-Рунге), 8 — система полос  $A^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$

ими данных и данных, полученных в работах [3150, 2635], определили вращательные и колебательные постоянные  $O_2$  в  $X^3\Sigma_g^-$ -состоянии. Предложенные этими авторами значения колебательных постоянных весьма точно описывают энергию уровней, для которых имеются экспериментальные данные (см. табл. 18) и принимаются в монографии Герцберга [2020] и справочнике [649].

Таблица 18

Энергии (в  $\text{см}^{-1}$ ) колебательных уровней  $G_0(v)$  молекулы  $\text{O}_2$  в состоянии  $X^3\Sigma_g^-$

| $v$              | Экспериментальные данные [1234] | Расчет по постоянным |           |
|------------------|---------------------------------|----------------------|-----------|
|                  |                                 | [1234] <sup>a</sup>  | табл. 19  |
| 1                | 1556,4                          | 1556,4               | 1556,37   |
| 2                | 3090                            | 3089                 | 3089,34   |
| 3                | 4598                            | 4598,3               | 4598,97   |
| 4                | 6084                            | 6084,4               | 6085,34   |
| 5                | 7548                            | 7547,4               | 7548,56   |
| 6                | —                               | 8987,5               | 8988,76   |
| 7                | 10406,1                         | 10404,9              | 10406,06  |
| 8                | 11800,5                         | 11799,7              | 11800,60  |
| 9                | 13172,8                         | 13171,8              | 13172,49  |
| 10               | 14522,4                         | 14521,3              | 14521,80  |
| 11               | 15848,5                         | 15848,3              | 15848,59  |
| 12               | 17153,2                         | 17152,6              | 17152,86  |
| 13               | 18434,6                         | 18434,2              | 18434,56  |
| 14               | 19693,0                         | 19692,9              | 19693,58  |
| 15               | 20928,9                         | 20923,6              | 20929,72  |
| 16               | 22144,0                         | 22141,0              | 22142,74  |
| 17               | 23331,0                         | 23330,1              | 23332,23  |
| 18               | 24495,9                         | 24495,5              | 24497,75  |
| 19               | 25638,0                         | 25636,9              | 25638,70  |
| 20               | 26754,9                         | 26754,1              | 26754,38  |
| 21               | 27847,4                         | 27846,6              | 27843,95  |
| $v_{\text{max}}$ | $41260 \pm 15$                  | 45975                | $41261^b$ |

$${}^a G_0(v) = 1568,33v - 11,993v^2 + 0,0517v^3 - 0,00143v^4,$$

$$v_{\text{max}} = 51.$$

$${}^b v_{\text{max}} = 42.$$

После опубликования работы Керри и Герцберга полосы  $\text{O}_2$ , относящиеся к системе Шумана — Рунге, изучались Фистом [1540, 1538], Херцогом и Виландом [1996], Миллоном и Эрман [2919] и Лалом [2545]. Рассмотрение результатов этих исследований показало, что в пределах погрешности измерений они согласуются с молекулярными постоянными  $\text{O}_2$ , рекомендованными Керри и Герцбергом в работе [1234]. Тем не менее колебательные постоянные  $\text{O}_2$ , найденные Керри и Герцбергом, недостаточно точно аппроксимируют энергию и число колебательных состояний этой молекулы вблизи диссоциационного предела основного состояния, так как, согласно этим постоянным, уровни колебательной энергии сходятся при  $45\,975 \text{ см}^{-1}$ , в то время как энергия диссоциации  $\text{O}_2$  равна  $41\,260 \pm 15 \text{ см}^{-1}$  (см. § 26).

Для более точной аппроксимации энергии высоких колебательных уровней основного состояния авторами Справочника было получено новое уравнение, при выводе которого принималось дополнительное условие о схождении уровней вблизи диссоциационного предела. Детали соответствующих расчетов изложены в работе [178]. Найденные значения постоянных в уравнении пятой степени приведены в табл. 19. Следует отметить, что уравнение для  $G(v)$  с новыми значениями постоянных описывает энергии экспериментально наблюдавшихся колебательных уровней кислорода не хуже, чем предложенное Керри и Герцбергом (см. табл. 18), но имеет то преимущество, что приводит к схождению уровней при  $41\,261 \text{ см}^{-1}$ .

Принятые значения молекулярных постоянных O<sub>2</sub>

| Состояние       | $T_e$                 | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | $\omega_e z_e \cdot 10^2$ | $B_e$   | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $\alpha_2 \cdot 10^3$ | $D_e \cdot 10^6$ | $\beta_1 \cdot 10^7$ | $r_e$ |
|-----------------|-----------------------|------------|----------------|----------------|---------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|-------|
|                 | $cm^{-1}$             |            |                |                |                           |         |                       |                       |                  |                      |       |
| $X^3\Sigma_g^-$ | 0 <sup>a</sup>        | 1579,78    | 11,699         | -0,00724       | -0,2446 <sup>b</sup>      | 1,44567 | 1,579                 | —                     | 4,957            | 0,88                 | 1,207 |
| $a^1\Delta_g$   | 7917,46               | 1510,2     | 12,8           | -0,0872        | —                         | 1,4264  | 1,71                  | —                     | 4,86             | 0,07                 | 1,215 |
| $b^1\Sigma_g^+$ | 13196,38              | 1430,44    | 12,896         | -0,127         | —                         | 1,40042 | 1,817                 | -0,043                | 5,356            | -0,77                | 1,231 |
| $A^3\Delta_u$   | 34660                 | 902,2      | 19,42          | -0,537         | —                         | 0,974   | 2,6                   | —                     | 4,54             | —                    | 1,494 |
| $B^3\Sigma_u^+$ | 35374,96 <sup>b</sup> | 825,959    | 22,574         | 1,088          | 9,15                      | 0,91062 | 1,416                 | -0,97                 | 4,63             | 3,0 <sup>г</sup>     | 1,521 |
| $c^1\Sigma_u^-$ | 36695,26              | 632,144    | 10,666         | -0,9491        | -2,86                     | 0,8261  | 2,055                 | -0,83                 | 10,5             | -0,96                | 1,597 |
| $C^3\Sigma_u^-$ | 49782,42 <sup>д</sup> | 719,478    | 14,620         | 0,6246         | 6,72 <sup>e</sup>         | 0,801   | 0,651                 | 1,079 <sup>ж</sup>    | 4,38             | -5,2                 | 1,621 |
| $d^1\Delta_u$   | 77042,2               | 1906,97    | 18,22          | —              | —                         | —       | —                     | —                     | —                | —                    | —     |
| $e^1\Sigma_u^+$ | 78123,2               | 1890,50    | 29,41          | —              | —                         | —       | —                     | —                     | —                | —                    | —     |

$$^a \lambda = 1,984 \text{ см}^{-1}, \mu = -0,00837 \text{ см}^{-1}.$$

$$^b \omega_e t_e = -8,211 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}.$$

$$^r \lambda = -5,08 \text{ см}^{-1}, \mu = -0,0034 \text{ см}^{-1}.$$

$$^r \beta_2 = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}.$$

$$^д \lambda = 2,34 \text{ см}^{-1}, \mu = -0,18 \text{ см}^{-1}.$$

$$^e \omega_e t_e = 0,00165 \text{ см}^{-1}.$$

$$^ж \alpha_3 = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}.$$

На основании анализа вращательной структуры отдельных полос авторами работ [3150, 2635, 1234] были определены постоянные  $B_v$  молекулы O<sub>2</sub> в  $X^3\Sigma_g^-$ -состоянии, соответствующие разным значениям колебательного квантового числа вплоть до  $v = 21$ . Используя эти данные и результаты собственных измерений, Керри и Герцберг [1234] вычислили значения вращательных постоянных в уравнении Крамерса (см. стр. 50) для основного электронного состояния O<sub>2</sub>.

В 1948 г. Бабкок и Л. Герцберг [593] провели детальное исследование тонкой структуры семи полос красной системы  $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$  в спектре атмосферного поглощения солнечной радиации. Исследование было выполнено на приборах с большой дисперсией (до 0,12 Å/мм), что позволило определить с высокой точностью волновые числа наблюдавшихся линий, причем интерпретация вращательной структуры полос проводилась по формуле Шлаппа (см. уравнения (1.24)) для вращательной энергии молекул в  $^3\Sigma$ -состоянии. Приведенные в табл. 19 значения вращательных постоянных O<sub>2</sub> в основном состоянии определены Бабкокком и Л. Герцбергом [593] на основании найденных ими значений  $B_0$ ,  $B_1$  и значений  $B_v$ , полученных в работах [3150, 2635, 1234]<sup>1</sup>.

Молекулярные постоянные O<sub>2</sub> в первом  $a^1\Delta_g$  возбужденном состоянии были определены Л. Герцбергом и Г. Герцбергом [2053] в результате исследования тонкой структуры полос инфракрасного спектра поглощения атмосферного кислорода, соответствующего запрещенному переходу  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ . Однако в связи с тем, что авторы работы [2053] наблюдали только две полосы этой системы, 0—0 и 1—0, для состояния  $a^1\Delta_g$  они смогли определить только значения  $\Delta G_{1/2}$  и вращательных постоянных. Поскольку найденные значения  $\Delta G_{1/2}$ ,  $B_e$  и  $\alpha_1$  состояния  $^1\Delta_g$  лежат между значениями этих постоянных в  $X^3\Sigma_g^-$ -и в  $b^1\Sigma_g^+$ -состояниях (см. табл. 19), а все три состояния соответствуют одной и той же электронной конфигурации

<sup>1</sup> В работах [2929, 2916, 1026] были исследованы микроволновые спектры кислорода. Полученные при анализе микроволновых спектров данные использовались главным образом для проверки справедливости уравнений Шлаппа для вращательных уровней  $X^3\Sigma_g^-$ -состояния молекулы O<sub>2</sub>.

Значения вращательных постоянных  $B_e$  и  $\alpha_1$ , близкие к приведенным в табл. 19 (1,4457 и 0,0158 см<sup>-1</sup>), а также  $\Delta G_{1/2} = 1556,26 \text{ см}^{-1}$  были получены в 1960 г. при исследовании спектра комбинационного рассеяния газообразного кислорода в работе Вебера и Мак-Гиннеса [4189a].

молекулы  $O_2$ , Л. Герцберг и Г. Герцберг приняли, что постоянная  $\omega_e x_e$  состояния  $a^1\Delta_g$  имеет величину, среднюю между значениями этой постоянной в состояниях  $X^3\Sigma_g^-$  и  $b^1\Sigma_g^+$ . Приняв на основании этих соображений  $\omega_e x_e = 12,9 \text{ см}^{-1}$  и найденную экспериментально величину  $\Delta G_{1/2}$ , Л. Герцберг и Г. Герцберг получили колебательные постоянные  $O_2$  в  $a^1\Delta_g$ -состоянии, рекомендуемые в монографии [2020] и справочнике [649]. Эти значения могут рассматриваться только как приближенные, так как уравнения с двумя постоянными ( $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ ) неудовлетворительно описывают энергию даже нижних колебательных уровней молекулы  $O_2$  во всех электронных состояниях. Вычисленные по этим постоянным колебательные уровни состояния  $a^1\Delta_g$  сходятся в области  $52\,000 \text{ см}^{-1}$  ( $v_{\max} = 58$ ). Для того чтобы добиться схождения колебательных уровней в области диссоциационного предела, при подготовке Справочника было вычислено значение постоянной  $\omega_e y_e$ . Принятые значения колебательных и вращательных постоянных  $O_2$  в  $a^1\Delta_g$ -состоянии приведены в табл. 19.

Молекулярные постоянные  $O_2$  во втором возбужденном состоянии  $b^1\Sigma_g^+$  были определены Бабкоком и Л. Герцберг [593] на основании анализа системы полос  $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ . Отдельные полосы этой системы наблюдали в испускании Р. Эрман и Л. Эрман [2002], а также Р. Эрман и Венигер [2006], однако анализ полос в этих работах не проводился. Бабкок и Л. Герцберг [593] наблюдали переходы на четыре первых колебательных уровня  $b^1\Sigma_g^+$ -состояния и определили постоянные в кубическом уравнении для колебательной энергии ( $\omega_e = 1432,6874$ ;  $\omega_e x_e = 13,95008$  и  $\omega_e y_e = -0,01075 \text{ см}^{-1}$ ), а также вращательные постоянные, приведенные в табл. 19. Поскольку колебательные уровни, вычисленные по уравнению с указанными постоянными, сходятся существенно выше диссоциационного предела состояния  $b^1\Sigma_g^+$  (при  $45\,400 \text{ см}^{-1}$  и  $v_{\max} = 36$ ), при подготовке Справочника были вычислены новые постоянные в этом уравнении, удовлетворяющие условию сходимости уровней вблизи  $41\,200 \text{ см}^{-1}$ . Найденные таким образом постоянные приведены в табл. 19. Они также хорошо описывают экспериментальные данные для  $v' = 0-3$ , но приводят к схождению уровней при  $42\,160 \text{ см}^{-1}$  и  $v_{\max} = 36$ .

Следующим синглетным состоянием кислорода является  $c^1\Sigma_u^-$ -состояние, впервые экспериментально обнаруженное Г. Герцбергом [2024] при исследовании спектра поглощения кислорода с использованием больших слоев поглощающего газа. В работе [2024] на приборе с большой дисперсией были получены шесть полос системы  $c^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  в области  $2800 \text{ \AA}$ , соответствующих переходам на шесть последовательных колебательных уровней верхнего состояния, и проведен анализ вращательной структуры всех полос. Герцберг отмечает, что низкая интенсивность линий системы (этот переход является запрещенным) существенно снизила точность определения постоянных. Кроме того, полученных данных было недостаточно для однозначной нумерации полос. Герцберг принимает, что наблюдавшиеся полосы соответствуют значениям  $v'$  от 1 до 6, однако оговаривает возможность того, что действительные значения  $v'$  выше принятых. Найденные Герцбергом в соответствии с принятой в работе [2024] нумерацией полос значения вращательных постоянных  $O_2$  в состоянии  $c^1\Sigma_u^-$  приведены в табл. 19. Герцбергом были определены также колебательные постоянные молекулы в этом состоянии. Однако вычисленные по этим постоянным значения энергии колебательных уровней находятся в плохом соответствии с экспериментальными данными. Так, для уровня  $v' = 6$  расхождение между измеренной и вычисленной энергией составляет  $26 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому авторами настоящего Справочника были вычислены новые значения постоянных в уравнении 4-й степени; колебательные уровни, вычисленные по этим постоянным, сходятся около  $41\,300 \text{ см}^{-1}$  (при  $v = 17$ ), причем вычисленная по этому уравнению энергия уровней совпадает с рассчитанной из экспериментальных данных с точностью до  $1 \text{ см}^{-1}$ .

При исследовании системы полос  $c^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  Герцбергом были получены две полосы, которые он отнес к переходу  $A^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ . Предположив, что наблюдавшаяся Л. Эрманом [1997] диффузная полоса  $2913 \text{ \AA}$  является 0—0 полосой системы  $A^3\Delta_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ , Герцберг интерпретировал найденные им полосы как 5—0 и 6—0 и высказал предположение, что  $A^3\Delta_u$ -состояние имеет общий диссоциационный предел с  $X^3\Sigma_g^-$ -состоянием. На основании анализа вращательной структуры этих полос он нашел значения  $B_5 = 0,823$  и  $B_6 = 0,794 \text{ см}^{-1}$ , а также  $\Delta G_{5,5} = 611,1 \text{ см}^{-1}$ . Авторы настоящего Справочника рассчитали зна-

чения постоянных  $O_2$  в  $A^3\Delta_u$ -состоянии, приведенные в табл. 19; при расчете были приняты, согласно [2024], волновые числа начала полос  $5 \rightarrow 0$  и  $6 \rightarrow 0$  равными  $38\,768$  и  $38\,157\text{ см}^{-1}$ , волновое число начала полосы  $0 \rightarrow 0$  было принято равным  $34\,319\text{ см}^{-1}$ , а для расчета вращательных постоянных были использованы найденные Герцбергом значения  $B_5$  и  $B_6$ .

Следующим возбужденным состоянием  $O_2$  является  $B^3\Sigma_u^+$ -состояние. Впервые оно было обнаружено Герцбергом [2016] при исследовании в спектре поглощения кислорода системы полос в области  $2400\text{—}2600\text{ \AA}$ , соответствующей запрещенному переходу  $B^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ . В дальнейшем эта система была изучена Л. Эрманом [1997], который нашел в ней несколько новых полос и выполнил приближенный анализ их тонкой структуры. В 1952 г. система была вновь изучена Герцбергом [2023] на приборе с большой дисперсией и с использованием многоходовой кюветы, позволившей довести длину поглощающего пути до  $800\text{ м}$ . Герцберг провел детальный анализ вращательной структуры 11 полос, соответствующих переходам на 11 последовательных, быстро сходящихся уровней  $B^3\Sigma_u^+$ -состояния, и определил значения вращательных постоянных  $O_2$  в этих колебательных состояниях. Приняв, что верхний из наблюдавшихся уровней является последним уровнем состояния  $B^3\Sigma_u^+$ , Герцберг нашел энергию диссоциационного предела равной  $41\,219 \pm 40\text{ см}^{-1}$ . Однако из-за низкой интенсивности полос, соответствующих переходам на нижние колебательные уровни состояния  $B^3\Sigma_u^+$ , автор работы [2023] не смог дать однозначную нумерацию наблюдавшихся полос. Предположив, что наиболее длинноволновая полоса  $\lambda\,2794\text{ \AA}$  является полосой  $0 \rightarrow 0$ , Герцберг вычислил значения постоянных  $O_2$  в состоянии  $B^3\Sigma_u^+$ , отметив, что они могут существенно измениться, если отнесение полос окажется неверным.

В 1954 г. Бройда и Гейдон [974, 975] получили систему  $B^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$  в испускании, причем нашли ряд новых полос, которые хорошо описывались постоянными, предложенными Герцбергом, при изменении данной им нумерации полос на единицу. Это привело Бройда и Гейдона к выводу, что полоса  $\lambda\,2794\text{ \AA}$  является полосой  $1 \rightarrow 0$ . Предположение Бройда и Гейдона получило подтверждение в последних исследованиях спектра свечения воздуха, выполненных Чеймберлином [1082, 1083]. Приведенные в табл. 19 значения постоянных  $O_2$  в  $B^3\Sigma_u^+$ -состоянии были вычислены авторами Справочника по данным Г. Герцберга, а нумерация полос принята по работе [974].

Молекулярные постоянные  $O_2$  в  $C^3\Sigma_u^-$ -состоянии были определены из анализа системы полос Шумана — Рунге (см. выше). Керри и Герцберг [1234] на основании анализа структуры полос со значениями  $v' = 7$ , выполненного ими в работах [3150, 2635], определили значения колебательных и вращательных постоянных  $O_2$  в этом состоянии. Носс и Баллард [2446] получили в спектре поглощения ряд новых полос системы Шумана — Рунге, соответствующих значениям  $v' \leq 15$ , и смогли несколько уточнить постоянные, найденные в работе [1234]. В 1954 г. Брикс и Герцберг [952] провели тщательное исследование системы  $C^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$  в спектре поглощения кислорода для уточнения энергии диссоциации  $O_2$  и выполнили анализ тонкой структуры полос с  $v' \leq 21$ . Эти авторы показали, что в  $C^3\Sigma_u^-$ -состоянии может быть еще только один колебательный уровень с  $v = 22$ , и определили с высокой точностью энергию диссоциационного предела этого состояния (см. § 26). Однако в работе [952] не были определены значения колебательных постоянных, а также равновесные значения вращательных постоянных  $O_2$  в состоянии  $C^3\Sigma_u^-$ . Приведенные в табл. 19 значения этих постоянных были вычислены авторами Справочника на основании данных [3150, 2635, 1234, 952].

$O_2^+$ . Спектр молекулы ионизованного кислорода состоит из двух систем полос, связанных с переходами между двумя дублетными,  $^2\Pi_u - ^2\Pi_g$ , и двумя кватретными,  $^4\Sigma - ^4\Sigma$ , состояниями. Интеркомбинационные переходы в спектре  $O_2^+$  не наблюдались, однако относительное расположение дублетных и кватретных состояний может быть определено на основании данных о ридберговских сериях молекулы  $O_2$  [3323], энергии перехода  $b^4\Sigma_g^-(O_2^+) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(O_2)$  [3941, 3939] и величины потенциала ионизации  $O_2$  (см. стр. 181), если принять, что нижнее наблюдаемое  $^2\Pi_g$ -состояние  $O_2^+$  является основным состоянием, так же как у изоэлектронной молекулы NO.

Система полос  $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$  расположена в ближней ультрафиолетовой области и легко наблюдается в спектре испускания таких источников, как тлеющий и высокочастотный разряды. Впервые анализ этой системы полос был выполнен Элсуэртом и Хопфилдом [1479], которые получили формулу для волновых чисел кантов полос. Стивенс [3850, 3851] получил четыре полосы системы на приборе с дисперсией  $1,32 \text{ \AA/мм}$  и выполнил анализ их тонкой структуры. На основании полученных данных Стивенс показал, что эти полосы принадлежат переходу  $^2\Pi-^2\Pi$ , причем нижнее состояние является регулярным и близким к случаю Гунда  $a$  с дублетным расщеплением  $\sim 195 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что в работах Стивенса была использована неправильная нумерация полос  $O_2^+$ , предложенная ранее Малликеном [2975] и отличная от принятой Элсуэртом и Хопфилдом. В дальнейшем ряд полос  $O_2^+$  был получен на спектрографе с дисперсией  $1,2 \text{ \AA/мм}$  Боцоки [883], который выполнил анализ их вращательной структуры и определил вращательные постоянные  $O_2^+$  в  $X^2\Pi_g$ - и  $A^2\Pi_u$ -состояниях. Малликен и Стивенс [3004] исследовали спектр  $O_2^+$  на приборе средней дисперсии, используя в качестве источника разрядную трубку, и наблюдали ряд новых полос вплоть до  $v'' = 14$  и  $v' = 15$ . Позднее Лал [2546] и Фист [1541] на приборах с низкой дисперсией получили еще несколько полос системы  $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ .

Колебательные постоянные  $O_2^+$  в  $X^2\Pi_g$ - и  $A^2\Pi_u$ -состояниях, найденные в работах Элсуэрта и Хопфилда [1479] и хорошо согласующиеся с данными более поздних исследований, принимаются в справочнике [649] и Герцбергом [2020]. Следует отметить, что колебательные уровни  $O_2^+$  в  $X^2\Pi_g$ -состоянии, вычисленные по этим постоянным, сходятся в области  $52\,330 \text{ см}^{-1}$ , в то время как диссоциационный предел состояния  $X^2\Pi_g$  расположен на  $53\,670 \text{ см}^{-1}$  выше уровня  $v = 0$ . В связи с этим для более точного описания энергии уровней  $O_2^+$  вблизи диссоциационного предела  $X^2\Pi_g$ -состояния в двучленное уравнение для энергии колебательных уровней, предложенное Элсуэртом и Хопфилдом, авторами Справочника была введена вторая постоянная ангармоничности. Введение этой постоянной изменяет энергию последнего наблюдавшегося экспериментально уровня ( $v = 15$ ) на  $24 \text{ см}^{-1}$ , что допустимо, поскольку колебательные постоянные определялись по кантам полос; вычисленные по трехчленному уравнению колебательные уровни  $O_2^+$  сходятся при  $G_0(58) = 53\,672 \text{ см}^{-1}$ , т. е. вблизи диссоциационного предела. Соответствующие значения колебательных постоянных  $O_2^+$  в  $X^2\Pi_g$ -состоянии приведены в табл. 20. Там же приведены колебательные постоянные  $O_2^+$  в  $A^2\Pi_u$ -состоянии, найденные Элсуэртом и Хопфилдом [1479],

Таблица 20

Принятые значения молекулярных постоянных  $O_2^+$

| Состояние       | $T_e$              | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$     | $B_e$   | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^6$  | $r_e$      |
|-----------------|--------------------|------------|--------------------|---------|-----------------------|-------------------|------------|
|                 | $\text{см}^{-1}$   |            |                    |         |                       |                   | $\text{А}$ |
| $X^2\Pi_g$      | 0 <sup>a</sup>     | 1876,4     | 16,54 <sup>b</sup> | 1,6722  | 1,984                 | 6,85              | 1,1227     |
| $A^2\Pi_u$      | 32899 <sup>b</sup> | 1035,65    | 10,31              | 1,10466 | 1,575                 | 4,88 <sup>г</sup> | 1,38126    |
| $A^2\Pi_u$      | 38596 <sup>d</sup> | 898,9      | 13,7               | 1,0617  | 1,906 <sup>e</sup>    | —                 | 1,4089     |
| $^2\Pi$         | 41000 <sup>ж</sup> | —          | —                  | —       | —                     | —                 | —          |
| $b^4\Sigma_g^-$ | 49487 <sup>з</sup> | 1196,77    | 17,09              | 1,28729 | 2,206                 | 5,81 <sup>и</sup> | —          |

<sup>a</sup>  $A = 195 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>b</sup>  $\omega_e y_e = 0,0072 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>в</sup>  $A_0 = 47,97$ .  $Y_0 = -43,74 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $\beta = 0,095 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>д</sup>  $A = 8,2 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>е</sup>  $\alpha_2 = -1,95 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>ж</sup> Оценено по возмущениям в спектре  $O_2^+$ . В работе [2465а] на основании анализа возмущений в спектре  $O_2^+$  показано, что это  $^2\Pi$ -состояние должно быть расположено на  $5700 \text{ см}^{-1}$  выше состояния  $A^2\Pi$ .

<sup>з</sup>  $\varepsilon = 0,1487$ ,  $\gamma = -0,00033 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>и</sup>  $\beta_1 = 0,185 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

вращательные постоянные в состояниях  $X^2\Pi_g$  и  $A^2\Pi_u$ , найденные Боцоки [883], и постоянные связи, найденные Стивенсом [3851].

Система полос  $b^4\Sigma - a^4\Pi$  молекулы  $O_2^+$  исследовалась в ряде работ. Фрерикс [1606] выполнил анализ вращательной структуры нескольких полос этой системы. Позже Малликен и Стивенс [3004] и Боцоки и Шмид [884] получили ряд новых полос со значениями  $v' \leq 4$  и  $v'' \leq 3$ . Сингх и Лал [3748] расширили наблюдения до  $v' \leq 7$  и  $v'' \leq 5$ . Наиболее тщательный анализ этой системы был проведен Невинном [3058, 3059, 3060] и Невинном и Мерфи [3061], которые получили спектр  $O_2^+$  на приборе с вогнутой 21-футовой решеткой, определили вращательные постоянные и постоянные квартетного расщепления обоих состояний, а также вычислили по началам полос значения колебательных постоянных.

Найденные в этих работах постоянные принимаются в справочнике [649] и монографии [2020] и приводятся в табл. 20.

Следует отметить, что Будо и Ковач [1007] при исследовании возмущений в состоянии  $a^4\Pi$  пришли к выводу что эти возмущения обусловлены двумя  $^2\Pi$ -состояниями, одним из которых является  $A^4\Pi$ -состояние а другим — неизвестное состояние, имеющее энергию возбуждения порядка 40 000 — 41 000  $см^{-1}$ .

$O_3$ . Известно большое число исследований инфракрасного спектра озона, в котором наблюдаются три интенсивные полосы при 4,75; 9,57 и 14,2  $мк$  (2103, 1045 и 704  $см^{-1}$ ) и слабые полосы при 3,28; 3,57 и 5,75  $мк$  (3049, 2801 и 1739  $см^{-1}$ ). Анализ инфракрасных спектров  $O_3$ , полученных до 1945 г., дан в работах Аделя и Деннисона [491], Симпсон [3741] и в монографии Герцберга [152]. Впоследствии инфракрасный спектр  $O_3$  исследовался в работах [4295, 2910, 3064] и др., результаты которых рассматриваются ниже. Попытки получить спектр комбинационного рассеяния  $O_3$  до конца 1960 г. не увенчались успехом. Поэтому, несмотря на многочисленные исследования инфракрасного спектра  $O_3$ , лишь относительно недавно удалось дать правильное отнесение основных частот этой молекулы и определить точные значения ее структурных параметров.

Изучение вращательных и колебательно-вращательных спектров, а также результаты электронно-дифракционных исследований привели к выводу, что молекула  $O_3$  имеет структуру равнобедренного треугольника и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Однако трудности в интерпретации инфракрасных спектров долгое время не позволяли определить истинные значения структурных параметров и в литературе дискутировались две модели молекулы  $O_3$ : «остроугольная» и «тупоугольная», в зависимости от величины угла между связями.

Первые правильная интерпретация инфракрасного спектра озона была дана в 1948 г. в работе Вильсона и Баджера [4295], которые исследовали спектр озона в области 6700—670  $см^{-1}$  (1,5—15  $мк$ ) и нашли новую полосу в районе 1110  $см^{-1}$ , тесно примыкающую к полосе 9,57  $мк$ . Вильсон и Баджер смогли частично разрешить вращательную структуру новой полосы, которая не имеет  $Q$ -ветви, так же как полоса 14,2  $мк$ , и близка к последней по интенсивности. На основании полученных данных они пришли к заключению, что интенсивная полоса 9,57  $мк$ , или 1043  $см^{-1}$ , соответствует антисимметричному колебанию  $\nu_3$ , а две остальные частоты,  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , равны 1110 и 705  $см^{-1}$ .

В последние годы ряд полос озона был изучен на приборах с большой дисперсией [2910, 3064, 2323, 4108]. В работах Ньюсена [3064] и Каплана, Мижотт и Невена [2323] были уточнены частоты начала полос  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , приведенные в табл. 21. Положение начала полосы  $\nu_1$  до настоящего времени точно определить не удалось. В работе [4108] указывается, что его волновое число меньше 1114  $см^{-1}$ . В табл. 21 для частоты  $\nu_1$  принято значение, найденное в работе Вильсона и Баджера [4295]<sup>1</sup>. На основании анализа новых спектральных данных Вильсон и Баджер показали, что молекула озона должна иметь «тупоугольную» структуру. Этот вывод был подтвержден в многочисленных исследованиях микроволнового спектра озона, опубликованных за последние годы [4012, 4310, 1798, 2146, 3247, 2145]. В указанных работах были изучены спектры четырех изотопных модификаций молекулы озона,

<sup>1</sup> Следует отметить, что в работе Гувовского и Петерсен [1905] была сделана попытка интерпретировать полосу  $\nu = 1110$   $см^{-1}$  как разностную  $\nu_1 - \nu_2$  и принять для молекулы  $O_3$  «остроугольную модель». Баджер и Вильсон [603] в результате исследования спектра озона при низких температурах показали несостоятельность этого предположения.

соответствующие переходам для ряда значений  $J$  вплоть до  $J=50$ . Полученные данные позволили определить с высокой точностью структурные параметры молекулы  $O_3$ ;  $r_{O-O} = 1,278 \pm 0,002 \text{ \AA}$  и  $\angle O-O-O = 116^\circ 45' \pm 30'$ . Необходимо указать, что в работе [2146] сообщается, что новое электронографическое исследование строения молекулы озона, выполненное Джонсом, Хедбергом и Шумейкером [2304], привело практически к тем же значениям структурных параметров. Наиболее точные значения вращательных постоянных  $O_3$  вычислены Пирсом [3247], который обработал экспериментальные данные, полученные Трамбаруло [4012], Хьюзом [2146, 2145] и др. Найденные Пирсом значения, пересчитанные к обратным сантиметрам, приведены в табл. 21<sup>1</sup>.

Таблица 21

Принятые значения молекулярных постоянных  $O_3$

| $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $A_{000}$ | $B_{000}$ | $C_{000}$ | $\sigma$ |
|------------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|----------|
| см <sup>-1</sup> |         |         |           |           |           |          |
| 1110             | 701,42  | 1042,1  | 3,55361   | 0,44527   | 0,39475   | 2        |

В видимой и ультрафиолетовой области спектра озон имеет ряд областей поглощения, которые, по-видимому, связаны с переходами между электронными состояниями этой молекулы. Несмотря на многочисленные исследования этих спектров, до настоящего времени не удалось дать их интерпретацию, хотя некоторые попытки соответствующего анализа предпринимались (см. [975, 4140]). На основании имеющихся в литературе данных можно только предполагать, что молекула озона должна иметь по крайней мере одно возбужденное электронное состояние с энергией возбуждения порядка 10 000 — 15 000 см<sup>-1</sup>.

## § 25. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции веществ, рассматриваемых в настоящей главе, были вычислены без учета межмолекулярного взаимодействия по постоянным, принятым в предыдущем параграфе, и приведены в табл. 1—6 II тома Справочника. Для четырех газов ( $O$ ,  $O^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^+$ ) расчеты выполнены до 20 000° К, для двух остальных ( $O^-$  и  $O_3$ ) — до 6000° К. Различие постоянных отдельных изотопных модификаций молекул газов в расчетах не учитывалось ввиду низкого содержания изотопов  $O^{17}$  и  $O^{18}$  в природной смеси.

**О.** Термодинамические функции одноатомного кислорода, приведенные в табл. 1 (II), были вычислены для температур 293,15—20 000° К. Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8), (II.9), принимая  $A_F = 0,98124$  и  $A_S = 5,94244 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , электронные — по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании величин, приведенных в табл. 16. Сумма по электронным состояниям и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии на быстродействующей электронной счетной машине. Расчет проводился с учетом конечного числа состояний атома кислорода в соответствии с методикой, изложенной в § 6 (см. стр. 74, уравнение (II.18)). Для упрощения расчета при температурах ниже 8000° К учитывались все уровни энергии со значениями главного квантового числа  $n \leq 11$ . Благодаря высоким энергиям возбуждения всех электронных состояний атома кислорода с  $n > 7$  ошибка из-за такого упрощения пренебрежимо мала, и ее максимальная величина при 8000° К не превышает  $0,0003 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ . При температурах выше 13 600° К в расчетах учитывались уровни энергии с  $n \leq n_{\max}$  ( $n_{\max}$  плавно растет с увеличением температуры от 13 600 до 20 000° К, см. стр. 76).

<sup>1</sup> После окончания расчетов термодинамических функций озона была опубликована работа Гора [1798a], который на основании новой обработки экспериментальных данных получил практически те же значения вращательных постоянных  $O_3$  ( $A_{000} = 3,55360$ ,  $B_{000} = 0,44527$  и  $C_{000} = 0,39475 \text{ см}^{-1}$ ). Следует отметить, что структура вращательного спектра  $O_3$ , исследованная в 1959—1960 гг. [1260, 1674a], также хорошо описывается уравнениями с этими постоянными.

Погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций атомарного кислорода при температурах ниже  $10\,000^\circ\text{K}$  обусловлена главным образом неточностью физических постоянных и не превышает  $0,002\text{—}0,003\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . При более высоких температурах становятся существенными ошибки, связанные с применением приближенной методики определения максимального значения главного квантового числа. Ошибка в этой величине на  $\pm 1$  (при  $n = 13$ ) приводит к погрешностям порядка  $0,01$  и  $0,1\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_{15\,000}^*$  и  $\Phi_{20\,000}^*$  соответственно. Следует отметить, что погрешности в значениях термодинамических функций из-за неточности оценки энергии отдельных уровней на порядок меньше этих величин.

Термодинамические функции атомарного кислорода вычислялись в ряде работ, из которых следует отметить выполненные за последние годы расчеты Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] (до  $6000^\circ\text{K}$ ), Бюро стандартов США [3680] (до  $5000^\circ\text{K}$ ) и Кольского с соавторами [2462] (до  $8000^\circ\text{K}$ ). Результаты всех расчетов согласуются между собой и с приведенными в настоящем Справочнике с точностью до величин, определяемых различием физических постоянных.

Термодинамические функции одноатомного кислорода до  $20\,000^\circ\text{K}$  вычислялись при расчете термодинамических функций воздуха Предводителевым с сотрудниками [335]. В связи с тем, что в этих расчетах не учитывались не наблюдавшиеся экспериментально электронные состояния атома O, значения  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [335], при  $T > 12\,000^\circ\text{K}$  существенно меньше вычисленных в Справочнике. При  $20\,000^\circ\text{K}$  соответствующие расхождения достигают почти  $4\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ .

$O^+$ . Термодинамические функции положительного иона одноатомного кислорода, приведенные в табл. 2 (II), вычислены для температур  $293,15\text{—}20\,000^\circ\text{K}$ . Расчет поступательных составляющих был выполнен по тем же формулам, что для одноатомного кислорода, а электронных составляющих — по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании величин, приведенных в табл. 17. Сумма по электронным состояниям и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии.

Погрешность вычисленных таким образом термодинамических функций положительно иона одноатомного кислорода складывается из погрешностей, обусловленных неточностью принятых значений физических постоянных и неучетом электронных состояний иона  $O^+$  с энергиями возбуждения свыше  $100\,000\text{ см}^{-1}$ . При температурах до  $20\,000^\circ\text{K}$  эти погрешности не превышают  $0,005\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ . Термодинамические функции  $O^+$  вычислялись в работах [335] ( $S_T^\circ$ ,  $E_T^\circ$  и  $C_p^\circ$  до  $20\,000^\circ\text{K}$ ) и [1851a] ( $\Phi_T^*$  до  $50\,000^\circ\text{K}$ ); результаты обоих расчетов согласуются с данными табл. 2 (II) в пределах  $0,02\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . Другие расчеты таблиц термодинамических функций  $O^+$  в литературе неизвестны.

$O^-$ . Термодинамические функции отрицательного иона одноатомного кислорода, приведенные в табл. 3 (II), вычислены для температур  $293,15\text{—}6000^\circ\text{K}$ . Расчет поступательных составляющих был выполнен по тем же формулам, что и для одноатомного кислорода, электронных составляющих — с учетом расщепления компонент основного состояния иона  $O^-$ . При расчете принималось, что ион  $O^-$  не имеет возбужденных электронных состояний (см. стр. 166).

Погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций отрицательного иона кислорода обусловлена главным образом неточностью оценки величины расщепления компонент  ${}^2P_{3/2}$  и  ${}^2P_{1/2}$  основного состояния  $O^-$ . Поскольку погрешность принятого значения составляет примерно  $20\text{—}50\text{ см}^{-1}$ , погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеют величины порядка  $0,1$ ,  $0,03$  и  $0,01\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  соответственно. Другие расчеты термодинамических функций иона  $O^-$  в литературе неизвестны.

$O_2$ . Термодинамические функции двухатомного кислорода, приведенные в табл. 4 (II), вычислены для температур  $293,15\text{—}20\,000^\circ\text{K}$ . Поступательные составляющие в значениях функций вычислялись по формулам (II.8) и (II.9), принимая  $A_\Phi = 3,04744$  и  $A_S = 8,01564\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , внутримолекулярные — по соотношениям (II.131) и (II.132) и постоянным, приведенным в табл. 19. Статистические суммы по колебательным и вращательным уровням  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g^-$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $c^1\Sigma_g^-$ ,  $A^3\Delta_u^-$ ,  $B^3\Sigma_u^+$  и  $C^3\Sigma_u^-$ -состояний и их производные по температуре вычислялись

непосредственным суммированием на быстродействующей электронной счетной машине. Необходимые для расчета значения энергий каждого колебательного и вращательного уровня этих состояний задавались при помощи уравнений, являющихся функциями соответствующих квантовых чисел и постоянных, приведенных в табл. 19. Максимальные значения квантовых чисел  $v$  и  $J$  приведены на рис. 6. При вычислении статистических сумм по колебательно-вращательным состояниям  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $B^3\Sigma_u^+$  и  $C^3\Sigma_u^-$ -состояний суммирование по уровням энергии компонент  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  проводилось отдельно, причем энергия вращательных уровней вычислялась по формулам Шлаппа (см. стр. 50).

Точность вычисленных таким образом термодинамических функций двухатомного кислорода при температурах до 3000—5000° К определяется точностью физических постоянных, и погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  не превышает 0,005 кал/моль·град. При более

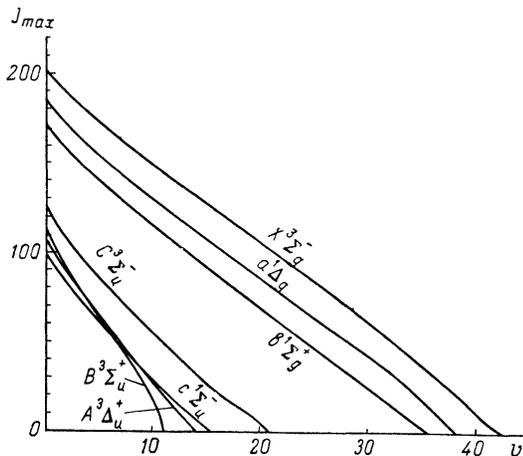


Рис. 6. Зависимость  $J_{\max}$  от  $v$  для электронных состояний  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$  и  $C^3\Sigma_u^-$  молекулы  $O_2$

высоких температурах начинает сказываться отсутствие достаточно надежных данных о колебательной и вращательной энергии молекулы  $O_2$  в  $a^1\Delta$ -состоянии (см. стр. 169), а затем и в последующих электронных состояниях этой молекулы. Сравнение результатов расчетов, выполненных с учетом возможной погрешности молекулярных постоянных  $O_2$  в состояниях  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $A^3\Delta_u$  и  $B^3\Sigma_u^+$  приводит к выводу, что погрешность в значении  $\Phi_{10\,000}^*$  не превышает  $\pm 0,03$  кал/моль·град, а в значении  $\Phi_{20\,000}^*$   $\pm 0,15$  кал/моль·град.

Молекулярные постоянные кислорода, приведенные в табл. 19 и принятые в расчете, соответствуют молекуле  $O_2^{16}$ . Благодаря малому содержанию в природной изотопной смеси кислорода других изотопных модификаций молекулы  $O_2$ , ошибки, обусловленные таким упрощением, не превышают 0,001—0,002 кал/моль·град.

В литературе известен ряд расчетов термодинамических функций молекулярного кислорода; в том числе для высоких температур. Библиография соответствующих работ, выполненных до 1940 г., приведена в обзоре Вильсона [4291]. Из этих расчетов следует отметить работы Джонстона и Уокера [2282, 2283, 2284] ( $T \leq 5000^\circ$ ), в которых термодинамические функции  $O_2$  были вычислены методом непосредственного суммирования по уровням колебательной энергии с использованием формул Крамерса для вращательной энергии молекулы  $O_2$  в триплетных состояниях. Данные, полученные Джонстоном и Уокером, были пересчитаны к современным значениям универсальных постоянных в работе Уагмана и др. [4122] и вошли в ряд справочных изданий. Наиболее точный расчет термодинамических функций двухатомного кислорода был выполнен Вулли [4324] для температур до 5000°К методом непосредственного суммирования по уровням колебательной энергии на основании молекулярных постоянных, близких к принятым в настоящем Справочнике. Расхождения между значениями функций, приведенными в табл. 4 (II), и результатами расчетов Вулли не превышают 0,005 кал/моль·град. Приближенная экстраполяция термодинамических функций  $O_2$  для температур от 6000 до 12 000° К была выполнена в работе [1556]. Авторы этой работы выполнили расчет по методу Майера и Гепперт-Майер и, сравнив результаты расчета до 5000° К с величинами, рекомендованными Бюро стандартов США [3680], экстраполировали полученные разности вплоть до 12 000° К. Найденные таким образом величины содержат значительные погрешности. В частности, значение  $S_{12\,000}^0$  отличается от приведенного в табл. 4 (II) на 0,6 кал/моль·град. Предводителей и др. [336] вычислили некоторые термодинамические функции ряда компонент воздуха, в том числе  $O_2$ , до 20 000° К. Расчет был выполнен непосредственным суммированием по электронным и колебательным состояниям. В сумме по вращательным состояниям суммирование было заменено интегрированием с учетом верхнего предела изменения квантового числа  $J$ . Значения  $J_{\max}$  вычислялись по мето-

дике, аналогичной изложенной выше (см. стр. 47), но отличающейся тем, что в уравнении для эффективной потенциальной кривой не был учтен член, пропорциональный  $J^2 (J + 1)^2$ . Вычисленные значения  $S_T^\circ$  отличаются от приведенных в табл. 4 (II) не больше чем на  $0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

В работе Беккетта и Хара [714] термодинамические функции  $O_2$  были вычислены для ряда температур до  $25\,000^\circ \text{ К}$ . Для того чтобы избежать трудности, обусловленные расхождением рядов при использовании приближенных методов для расчетов при высоких температурах, авторы работы [714] использовали метод, принципиально отличающийся от традиционных методов расчета термодинамических функций газов, изложенных в главе II и оперирующих с квантово-механической суммой по состояниям. В примененном ими методе молекулы газа рассматривались как группы, состоящие из атомов, связанных силами взаимодействия. Используя классическое выражение для суммы по состояниям (см. [285], уравнение 6.12) и преобразуя его в уравнение, связанное с вириальными коэффициентами, авторы работы [714] получили для  $Q_{\text{кол. вр.}}$  двухатомных молекул выражение, содержащее групповые интегралы. Расчет групповых интегралов в работе [714] проводился на электронной счетной машине, энергия взаимодействия атомов аппроксимировалась функцией Морзе. Вычисленные таким образом значения термодинамических функций  $O_2$  существенно отличаются от приведенных в табл. 4 (II), причем величина расхождений быстро увеличивается при увеличении температуры. При  $10\,000$  и  $20\,000^\circ \text{ К}$  эти расхождения составляют  $0,19$  и  $1,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_T^*$  и  $0,7$  и  $3,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $S_T^\circ$ . Применение функции Морзе для потенциальной энергии молекул газа и приближенной методики учета возбужденных электронных состояний, по-видимому, обуславливает недостаточную точность расчета авторов работы [714].

$O_2^+$ . Термодинамические функции положительно заряженного ионизированного двухатомного кислорода, приведенные в табл. 5 (II), были вычислены для температур  $293,15$ — $20\,000^\circ \text{ К}$ . Расчет поступательных составляющих проводился по тем же формулам, по которым вычислялись поступательные составляющие функций  $O_2$ , внутримолекулярных составляющих — по уравнениям (II.28) и (II.29) и постоянным, приведенным в табл. 20.

Статистическая сумма по колебательным и вращательным уровням энергии  $X^2\Pi_g$ -состояния  $O_2^+$  и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием на быстродействующей электронной счетной машине. Необходимые для расчета значения энергии отдельных уровней задавались при помощи уравнений, являющихся функциями соответствующих квантовых чисел, и постоянных, приведенных в табл. 20. Максимальные значения квантовых чисел  $v$  и  $J$  приведены на рис. 4. При вычислении суммы по состояниям и ее производной суммирование по уровням энергии подсостояний  $^2\Pi_{1/2}$  и  $^2\Pi_{3/2}$  проводилось отдельно.

Составляющие  $a^4\Pi$ -,  $A^2\Pi$ - и  $b^4\Sigma$ -состояний  $O_2^+$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  вычислялись по соотношениям (II.126) — (II.127), т. е. с учетом различия постоянных молекулы  $O_2^+$  в этих и  $X^2\Pi_g$ -состояниях, составляющие  $B^2\Pi$ -состояния, в котором постоянные  $O_2^+$  неизвестны, по уравнениям (II.120) — (II.121). Приближенный метод учета возбужденных состояний  $O_2^+$  может привести к существенным ошибкам в значениях термодинамических функций только при температурах выше  $10\,000$ — $15\,000^\circ \text{ К}$ . Погрешность вычисленных термодинамических функций  $O_2^+$  при температурах до  $8000$ — $10\,000^\circ$  не превышает  $0,005$ — $0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Термодинамические функции  $O_2^+$  вычислялись в работах [336] ( $S_T^\circ$  до  $20\,000^\circ \text{ К}$ ) и [714] ( $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  до  $25\,000^\circ \text{ К}$ ). Расхождения между величинами, приведенными в табл. 5 (II) и полученными в этих работах, возрастают с увеличением температуры. При  $20\,000^\circ \text{ К}$  значение  $S_T^\circ$ , приведенное в табл. 5 (II), превышает значение, вычисленное в работе [336], на  $1,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и меньше найденного в работе [714] на  $1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

$O_3$ . Термодинамические функции озона, приведенные в табл. 6 (II), вычислены в приближении гармонический осциллятор — жесткий ротатор для температур  $293,15$ — $6000^\circ \text{ К}$  по постоянным, приведенным в табл. 21. Значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.243), (II.244)

для расчета поступательно-вращательной составляющей термодинамических функций  $O_3$  приведены в табл. 22. В той же таблице приводятся значения  $\theta_n$ , по которым вычислялись колебательные составляющие.

Таблица 22

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $O_3$

| $\theta_1$  | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C'_\Phi$            | $C'_S$  |
|-------------|------------|------------|----------------------|---------|
| <i>град</i> |            |            | <i>кал/моль·град</i> |         |
| 1597,06     | 1009,20    | 1499,36    | 3,3991               | 11,3482 |

Молекула озона, по-видимому, имеет электронные состояния с низкими энергиями возбуждения (см. стр.174). Отсутствие данных, необходимых для учета этих состояний, а также для учета ангармоничности колебаний, взаимодействия вращения и колебаний и центробежного растяжения молекулы  $O_3$ , приводит к большим погрешностям в вычисленных значениях термодинамических функций озона. Погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$  составляют около 0,03 и 0,7 *кал/моль·град* соответственно. Расчеты термодинамических функций озона, выполненные до 1950 г., основаны на неверных значениях частот колебаний и моментов инерции. После уточнения значений молекулярных постоянных термодинамические функции озона вычислялись в Бюро стандартов США [3680] (до 1500°K) и Кливлендом и Клейном [1129, 2430] (до 1000° K). Результаты указанных расчетов согласуются со значениями функций, приведенными в табл. 6 (II), в пределах  $\pm 0,02$  *кал/моль·град*.

## § 26. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием элементарного кислорода является  $O_2$  (газ).

**O (газ).** Теплота образования одноатомного кислорода в соответствии с принятой величиной  $D_0(O_2)$  (см. ниже) равна

$$\Delta H^\circ f_0(O, \text{газ}) = 58,987 \pm 0,025 \text{ ккал/г-атом.}$$

**$O^+$  (газ).** Значение потенциала ионизации атома кислорода принято в соответствии с рекомендацией Мур [2941] (см. стр. 163).

$$I(O) = 314,052 \text{ ккал/г-атом.}$$

Погрешность этой величины составляет  $\pm 1$  *кал/г-атом*. Принятому потенциалу ионизации соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(O^+, \text{газ}) = 373,039 \pm 0,025 \text{ ккал/г-атом.}$$

**$O^-$  (газ).** Для величины сродства атома кислорода к электрону  $A(O)$  в литературе, опубликованной до 1948 г., были получены значения от  $-46 \pm 9$  *ккал/г-атом* [1946] до  $-70,8 \pm 2$  *ккал/г-атом* [4106]. Результаты этих исследований были рассмотрены в работах Метли и Кимбалла [2861], которые провели также собственные измерения. Они рекомендовали для величины  $A(O)$  значение  $-53,8 \pm 0,8$  *ккал/г-атом*<sup>1</sup>. Это же значение рекомендуется в обзоре Притчарда [3330].

<sup>1</sup> Значение  $A(O) = -53,8 \pm 0,8$  *ккал/г-атом* было получено Метли и Кимбаллом на основании измерения тока отрицательных ионов, образующихся при диссоциации  $N_2O$  на раскаленной вольфрамовой нити. Недавно Бранскомб [900] на основании изучения зависимости тока отрицательных ионов, наблюдавшихся в работе Метли и Кимбалла, от температуры раскаленной нити показал, что эти ионы являются ионами  $Cl^-$ , а не  $O^-$ . Поскольку в технической записи азота, применявшейся Метли и Кимбаллом, хлор должен был присутствовать в качестве загрязнений, этот вывод Бранскомба достаточно обоснован.

Первое прямое определение величины  $A(O)$  было выполнено в 1955 г. на основании измерения порога фотодиссоциации иона  $O^-$  Бранскомбом и Смитом [902], которые получили существенно более низкое значение, равное  $-1,45 \pm 0,15$  эв, или  $-33,4 \pm 4$  ккал/г-атом. Позже в работе Бранскомба с сотрудниками [901] была уточнена длина волны излучения, соответствующая порогу фотоионизации иона  $O^-$ , оказавшаяся равной  $8460 \pm 30$  Å, что дает для величины сродства к электрону атома кислорода  $-33,80 \pm 0,12$  ккал/г-атом.

В связи с тем, что в работах, выполненных ранее методом электронного удара, для величины  $A(O)$  были получены значительно более высокие значения, Хагструм [1930] провел анализ этих работ и на основании новой интерпретации экспериментальных данных пришел к выводу, что они согласуются с результатами измерений методом фотоионизации. Соответствующие значения, вычисленные по наиболее надежным данным Кларка [1125] и Лагергрена [2517], равны  $-32,7 \pm 1,1$  ккал/г-атом и  $-33,9 \pm 1,1$  ккал/г-атом соответственно. Следует отметить, что новая интерпретация результатов исследований величины  $A(O)$  методом электронного удара позволила получить для энергии диссоциации  $CO$  и теплоты сублимации углерода значения, совпадающие с полученными другими методами и принятыми в настоящем Справочнике. Измерения величины  $A(O)$  методом электронного удара были повторены недавно Тозером [4011a], который получил значение  $-35,05 \pm 2,3$  ккал/г-атом.

В Справочнике для сродства атома кислорода к электрону принимается по данным [901] значение

$$A(O) = -33,80 \pm 0,12 \text{ ккал/г-атом,}$$

которому соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(O^-, \text{ газ}) = 25,187 \pm 0,12 \text{ ккал/г-атом.}$$

В обзоре Бучельниковой [116] на основании более ранней работы Смита и Бранскомба [3795] для величины  $A(O)$  принято значение  $-34,1 \pm 2,3$  ккал/г-атом<sup>1</sup>.

$O_2$  (газ). В течение ряда лет для энергии диссоциации кислорода в литературе было принято значение  $41\,000 \text{ см}^{-1}$ , вычисленное Герцбергом [151] и Гейдоном [141] на основании экстраполяции полос системы Шумана — Рунге. Однако в 1952 г. Герцберг [2023] нашел (см. стр. 173), что последний колебательный уровень состояния  $B^3\Sigma_u^+$ , имеющего общий диссоциационный предел с основным  $X^3\Sigma_g^-$ -состоянием, имеет энергию  $41\,157 \text{ см}^{-1}$ , и, следовательно, принятое ранее значение энергии диссоциации является заниженным. На основании анализа вращательной структуры полосы 11—0 системы  $B^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$  и экстраполяции наблюдавшихся колебательных уровней  $B^3\Sigma_u^+$ -состояния Герцберг пришел к выводу, что энергия диссоциации кислорода равна  $41\,219 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ .

Позже Брикс и Герцберг [952] обнаружили несколько новых полос в системе Шумана — Рунге, что подтвердило ошибочность принимавшейся ранее величины  $41\,000 \text{ см}^{-1}$ . Короткая экстраполяция (на  $13 \text{ см}^{-1}$ ) колебательных уровней состояния  $C^3\Sigma_u^-$  позволила авторам [952] значительно повысить точность определения диссоциационного предела этого состояния, который они нашли равным  $57\,127 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует  $D_0(O_2) = 57\,127 - 15\,867 = 41\,260 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ . На основании нового анализа данных, полученных Герцбергом [2023] при исследовании полос системы  $B^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$  и величины  $D_0(O_2)$ , найденной из диссоциационного предела  $C^3\Sigma_u^-$ -состояния, Брикс и Герцберг рекомендуют значение

$$D_0(O_2) = 41\,260 \pm 15 \text{ см}^{-1} = 117,973 \pm 0,050 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике.

<sup>1</sup> Значение  $A(O) = -33,5$  ккал/г-атом, практически совпадающее с принятым выше, было получено в 1961 г. Пейджем [3163a] при измерении тока отрицательных ионов при ионизации на раскаленной нити  $O_2$ ,  $NO$  и  $H_2O$ .

$O_2^+$  (газ). Потенциал ионизации молекулярного кислорода был исследован недавно методом фотоионизации в работах Инна [2175] и Ватанабэ и Мармо [4177]. Граница фотоионизации молекул  $O_2$  в этих работах была найдена равной 1029 и 1030,8 Å соответственно. Учитывая распределение молекул кислорода по уровням энергии состояния  $X^3\Sigma_g^-$ , Ватанабэ и Мармо на основании изучения зависимости выхода фотоионизации от длины волны принимают для перехода  $0-0 X^3\Pi_g(O_2^+) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(O_2)$   $\lambda = 1026,5 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , чему соответствует значение  $I(O_2)$ , равное  $97\,418 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(O_2) = 12,077 \pm 0,001 \text{ эв} = 278,545 \pm 0,03 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение принимается в настоящем Справочнике. Практически то же значение (12,075 эв) рекомендуется в обзоре [4176] по потенциалам ионизации ряда молекул. Более старые измерения (см. [141]) приводили к значениям потенциала ионизации  $O_2$  от 12,2 до 12,5 эв.

Принятому потенциалу ионизации  $O_2$  соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(O_2^+, \text{газ}) = 278,545 \pm 0,03 \text{ ккал/моль.}$$

Исследования спектров  $O_2^+$  не позволяют получить надежное значение энергии диссоциации этой молекулы. Принятым выше значениям  $I(O_2)$ ,  $D_0(O_2)$  и  $I(O)$  соответствует

$$D_0(O_2^+) = 153,48 \pm 0,05 \text{ ккал/моль.}$$

$O_3$  (газ). В работах Бергло [775, 776], Мюлдера и Ван-дер-Мейлина [2966, 2967], Яна [2203] и Кайлина и Яна [2319] для определения теплоты образования  $O_3$  были выполнены измерения теплот взаимодействия  $O_3$  с  $As_2O_3$  и каталитического разложения  $O_3$  на платине и натронной извести. Данные этих авторов были критически рассмотрены Быховским и Россини [813], которые рекомендовали для теплоты образования озона при  $293,15^\circ \text{ K}$  значение  $34,5 \text{ ккал/моль}$ . В дальнейшем такое же значение было получено Гюнтером, Васмутом и Шривером [1891] в результате измерений теплоты разложения  $O_3$  при взрыве. В соответствии с этими данными в настоящем Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_{293,15}(O_3, \text{газ}) = 34,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению соответствует

$$D_0(O_3) = 141,828 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 23

Принятые значения термодимических величин (в ккал/моль) кислорода и его соединений в газообразном состоянии

| Вещество | $D_0$                | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|----------|----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| O        | —                    | 58 987               | 59 548                      | 59 558                      | 1581                           | 1608                           |
| $O^+$    | 314 052 <sup>a</sup> | 373 039              | 374 931                     | 374 963                     | 1456                           | 1481                           |
| $O^-$    | 33 800 <sup>b</sup>  | 25 187               | 24 256                      | 24 240                      | 1545                           | 1571                           |
| $O_2$    | 117 973              | 0                    | 0                           | 0                           | 2040                           | 2075                           |
| $O_2^+$  | 278 545 <sup>a</sup> | 278 545              | 280 149                     | 280 176                     | 2188                           | 2225                           |
| $O_3$    | 141 828              | 35 132               | 34 500                      | 34 496                      | 2428                           | 2476                           |

<sup>a</sup> Приведено значение потенциала ионизации соответствующего нейтрального атома или молекулы.

<sup>b</sup> Приведено значение энергии отрыва электрона от иона  $O^-$ .

## ВОДОРОД И ЕГО ИЗОТОПЫ

(H, H<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>, D, HD, D<sub>2</sub>, T, HT, DT, T<sub>2</sub>)

Известны три изотопа водорода: протий (H<sup>1</sup>), дейтерий (H<sup>2</sup> или D) и тритий (H<sup>3</sup> или T). Природный водород содержит 99,9851% протия и 0,0149% дейтерия. Тритий в природе встречается в ничтожно малых количествах. В отличие от протия и дейтерия тритий радиоактивен и имеет период полураспада 12,262 года [3889].

Так как природный водород почти полностью состоит из протия, его термодинамические свойства практически не отличаются от термодинамических свойств чистого протия. Так, различие в значениях  $\Phi_T^*$  одноатомного природного водорода и чистого протия составляет 0,0004 кал/г-атом·град, т. е. меньше погрешности, обусловленной неточностью значений физических постоянных. Поэтому в настоящем Справочнике, как правило, не проводится различие между соединениями протия и природного водорода, за исключением тех случаев, когда рассматриваются соединения отдельных изотопов водорода друг с другом, с кислородом и галогенами.

В настоящей главе рассматриваются одноатомные изотопы водорода (H<sup>1</sup>, D, T), ионы H<sup>+</sup> и H<sup>-</sup> и двухатомные соединения (H<sub>2</sub><sup>1</sup>, HD, D<sub>2</sub>, HT, DT, T<sub>2</sub>)<sup>1</sup>. Термодинамические функции одноатомного протия и его ионов, а также двухатомного протия рассчитаны для температур от 293,15 до 20 000° К, термодинамические функции дейтерия, трития и их соединений — до 6000° К. Ионы D<sup>+</sup> и T<sup>+</sup> в Справочнике не рассматриваются, поскольку до 6000° К ионизация водорода практически отсутствует. Энергии возбуждения электронных состояний атомов H, D, T и молекул H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>, HT, DT, T<sub>2</sub> очень велики. Поэтому вклад этих состояний в значения термодинамических функций соответствующих газов пренебрежимо мал при температурах до 10 000—15 000° К и становится существенным только к 20 000° К. В связи с этим в разделе «Молекулярные постоянные» рассматриваются преимущественно результаты исследований основных электронных состояний молекулы H<sub>2</sub> и ее изотопных модификаций.

Спектры изотопных модификаций молекулы водорода аналогичны. В частности, аналогична система возбужденных электронных состояний. Как показал Стойчев [3875], равновесное межатомное расстояние  $r_e$  у всех изотопных модификаций молекулы H<sub>2</sub> с точностью до  $\pm 0,0001$  Å одинаково. Следует заметить, однако, что найденное Стойчевым значение  $r_e(\text{H}_2^1) = 0,74130 \pm 0,00006$  Å несколько отличается от величины, найденной Герцбергом и Хау [2032] —  $r_e(\text{H}_2) = 0,74116$  Å, в связи с чем необходимы повторные определения значений  $r_e$  каждой изотопной модификации молекулы H<sub>2</sub>.

## § 27. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

H<sup>1</sup>. Атом протия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию 1s, которой соответствует состояние <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>. В табл. 24 приведены энергии возбуждения и статистические веса электронных уровней атома протия, соответствующие значениям главного квантового числа  $n \leq 13$ , принятые на основании величин, рекомендованных Мур [2541]. Состояния с энергиями, близкими по величине, объединены в один уровень со средней энергией возбуждения и суммарным статистическим весом.

<sup>1</sup> Соединения изотопов водорода рассматриваются также в главе VII (соединения с кислородом) и в главе XII (соединения с галогенами).

Уровни энергии атомов H<sup>+</sup>, D и T

| Атом           | Номер уровня  | Состояние                           |  | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|----------------|---------------|-------------------------------------|--|--------------------|---------------------------|
|                |               | электронная конфигурация            | терм   |                    |                           |
| H <sup>+</sup> | 0             | 1s                                  | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>                  | 2                  | 0                         |
|                | 1             | 2s, 2p                              | <sup>2</sup> S, <sup>2</sup> P                 | 8                  | 82259,1                   |
|                | 2             | 3s, 3p, 3d                          | <sup>2</sup> S, <sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D | 18                 | 97492,3                   |
|                | 3             | 4s, ..., 4f                         | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> F            | 32                 | 102824                    |
|                | 4             | 5s, ..., 5g                         | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> G            | 50                 | 105292                    |
|                | 5             | 6s, ..., 6h                         | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> H            | 72                 | 106632                    |
|                | 6             | 7s, ..., 7i                         | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> I            | 98                 | 107440                    |
|                | 7             | 8s, ..., 8k                         | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> K            | 128                | 107965                    |
|                | 8             | 9s, ..., 9l                         | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> L            | 162                | 108325                    |
|                | 9             | 10s, ..., 10m                       | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> M            | 200                | 108582                    |
|                | 10            | 11s, ..., 11n                       | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> N            | 242                | 108772                    |
|                | 11            | 12s, ..., 12q                       | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> Q            | 288                | 108917                    |
| 12             | 13s, ..., 13r | <sup>2</sup> S, ..., <sup>2</sup> R | 338  | 109030             |                           |
| D              | 0             | 1s                                  | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>                  | 2                  | 0                         |
| T              | 0             | 1s                                  | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>                  | 2                  | 0                         |

**D, T.** Атомы дейтерия и трития, так же как атом протия, в основном состоянии <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> имеют электронную конфигурацию 1s. Энергии возбужденных электронных состояний этих атомов близки по величине к энергиям соответствующих состояний атома протия.

В табл. 24 приведены данные только для основных электронных состояний атомов D и T, поскольку возбужденные электронные состояния этих атомов имеют энергии, превышающие 82 000 см<sup>-1</sup> [2541], и в настоящем Справочнике не рассматриваются.

**H<sup>+</sup>.** Положительный ион атома протия (протон) является ядром этого атома, лишенным электронной оболочки.

**H<sup>-</sup>.** Отрицательный ион одноатомного протия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>, которой соответствует одно состояние <sup>1</sup>S. Энергии возбужденных электронных состояний иона H<sup>-</sup> должны быть велики и, согласно теоретическим расчетам (см. [233a]), существенно превышают потенциал ионизации этого иона. Поэтому в настоящем Справочнике принимается, что ион H<sup>-</sup> не имеет дискретных возбужденных электронных состояний.

**H<sub>2</sub>.** Основным электронным состоянием молекулы H<sub>2</sub> является состояние типа <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. Все возбужденные состояния H<sub>2</sub> имеют энергии возбуждения выше 90 000 см<sup>-1</sup>, и поэтому они не рассматриваются в настоящем Справочнике; результаты многочисленных исследований этих состояний могут быть найдены в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649].

Как и все симметричные двухатомные молекулы, водород не имеет дипольного колебательно-вращательного спектра, и молекулярные постоянные H<sub>2</sub> в основном электронном состоянии могут быть найдены только на основании результатов исследования квадрупольного колебательно-вращательного спектра, спектра комбинационного рассеяния и электронного спектра <sup>1</sup>. Квадрупольный спектр H<sub>2</sub>, лежащий в фотографической инфракрасной

<sup>1</sup> В последние годы был опубликован ряд работ, посвященных исследованию колебательно-вращательного спектра H<sub>2</sub>, возникающего в электрических полях, под давлением и т. п. (см., например, [3957a, 2379]). Однако эти работы не представляют интереса с точки зрения вычисления молекулярных постоянных H<sub>2</sub>.

Энергии (в  $\text{см}^{-1}$ ) колебательных уровней  $G_0(v)$  молекулы  $\text{H}_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$ 

| $v$              | Экспериментальные данные | Расчет по постоянным |                     |                     |                     |                       |
|------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
|                  |                          | [3957] <sup>а</sup>  | [4043] <sup>б</sup> | [2021] <sup>в</sup> | [3875] <sup>г</sup> | табл. 26              |
| 1                | 4161,14 [3875]           | 4160,4               | 4162,4              | 4160,3              | 4161,1              | 4161,14               |
| 2                | 8087,11 [3875]           | 8084,4               | 8085,0              | 8087,0              | 8087,1              | 8088,68               |
| 3                | 11782,35 [3875]          | 11778,4              | 11777,2             | 11782,2             | 11782,3             | 11785,22              |
| 4                | 15250,36 [2032]          | 15251,7              | 15244,2             | 15247,5             | 15251,2             | 15253,23              |
| 5                | 18491,92 [2032]          | 18487,4              | 18486,4             | 18484,5             | 18497,9             | 18494,13              |
| 6                | 21505,65 [2032]          | 21501,6              | 21499,8             | 21495,3             | 21526,9             | 21507,37              |
| 7                | 24287,83 [2032]          | 24283,8              | 24275,4             | 24281,3             | 24342,5             | 24289,55              |
| 8                | 26830,97 [2032]          | 26827,0              | 26800,0             | 26844,4             | 26949,0             | 26833,49              |
| 9                | 29123,93 [2032]          | 29120,3              | 29056,9             | 29186,3             | 29351,0             | 29127,32              |
| 10               | 31150,19 [2032]          | 31152,0              | 31022,4             | 31308,7             | 31552,6             | 31153,58              |
| 11               | 32886,85 [2032]          | 32906,6              | 32670,2             | 33213,5             | 33558,0             | 32888,30              |
| 12               | 34301,83 [2032]          | 34356,8              | 33968,6             | 34902,1             | 35371,9             | 34300,11              |
| 13               | 35351,01 [2032]          | 35508,9              | 34881,9             | 36376,5             | 36998,5             | 35349,29              |
| 14               | 35972,97 [2032]          | 36312,6              | 35369,4             | 37638,6             | 38442,1             | 35986,91              |
| $v_{\text{max}}$ | $36116 \pm 6^{\text{д}}$ | 36794,3              | 35385,7             | 40845,2             | 43925,2             | 35986,91 <sup>е</sup> |

а  $G_0(v) = 4281,4v - 122,573v^2 + 1,722v^3 - 0,11265v^4$ ;  $v_{\text{max}} = 16$ .

б  $G_0(v) = 4286,68v - 126,813v^2 + 2,7369v^3 - 0,19v^4$ ;  $v_{\text{max}} = 15$ .

в  $G_0(v) = 4277,46v - 117,560v^2 + 0,29v^3$ ;  $v_{\text{max}} = 20$ .

г  $G_0(v) = 4280,12v - 119,7285v^2 + 0,72419v^3$ ;  $v_{\text{max}} = 22$

д См. сноску на стр.194.

е  $v_{\text{max}} = 14$ .

области, был исследован Герцбергом [2021]. Спектр комбинационного рассеяния  $\text{H}_2$  изучался рядом исследователей [828, 3399, 3875, 3957]. С наибольшим разрешением этот спектр был получен в работах Тила и Мак-Вуда [3957] и Стойчева [3875]. В квадрупольном спектре и спектре комбинационного рассеяния  $\text{H}_2$  наблюдались переходы только между низкими колебательными и вращательными уровнями ( $v \leq 3$  и  $J \leq 5$ ). Хотя точность измерений этих спектров весьма высока, найденные в соответствующих работах значения молекулярных постоянных  $\text{H}_2$  плохо описывают высокие колебательные и вращательные уровни основного состояния. Переходы, соответствующие этим более высоким уровням, наблюдались в электронном спектре  $\text{H}_2$ .

Две наиболее хорошо изученные системы полос электронного спектра  $\text{H}_2$ , связанные с основным электронным состоянием, лежат в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, где до последнего времени точность измерений волновых чисел линий была невысокой. Это система  $B^1\Sigma_u^+ \rightleftharpoons X^1\Sigma_g^+$  (полосы Лаймана) [801, 2032, 2161, 2239, 2242, 3928] и система  $C^1\Pi_u \rightleftharpoons X^1\Sigma_g^+$  (полосы Вернера) [2239, 2242, 3928]. Наиболее полное исследование полос Лаймана опубликовано в 1959 г. Герцбергом и Хау [2032], которые, используя прибор с большой дисперсией, добились результатов, значительно превосходящих по точности все ранее выполненные работы. В частности, в работе [2032] были определены энергии колебательных уровней основного электронного состояния  $\text{H}_2$  вплоть до  $v'' = 14$  и показано, что предположение Бойтлера [801] о возможности существования ниже диссоциационного предела еще одного уровня ( $v'' = 15$ ) ошибочно.

В литературе известно несколько уравнений, предложенных различными авторами для аппроксимации энергии колебательных уровней основного электронного состояния  $\text{H}_2$ .

В табл. 25 приведены для сравнения с наиболее точными экспериментальными данными результаты расчета по этим уравнениям. Колебательные постоянные  $H_2$ , найденные Тилом и Мак-Вудом [3957] и Юри и Тилом [4043], были вычислены по недостаточно точным данным для  $v'' = 0-12$ , в частности по данным, полученным Джеппесеном [2239, 2242] при исследовании ультрафиолетового спектра  $H_2$ . Поэтому расчет значений  $G_0(v)$  по постоянным, найденным в работах [3957, 4043], приводит к неточным результатам для всех значений  $v$ , в особенности для уровней вблизи диссоциационного предела. Постоянные, найденные Герцбергом [2021] (и приведенные в монографии Герцберга [2020] и справочнике [649]) из квадрупольного спектра и Стойчевым [3875] из спектра комбинационного рассеяния, удовлетворительно описывают энергии только нескольких нижних колебательных уровней  $H_2$ . Только постоянные, найденные Герцбергом и Хау [2032], как видно из табл. 25, довольно удовлетворительно описывают *все* колебательные уровни  $H_2$  и приводят к их сходимости вблизи диссоциационного предела  $H_2$ . Эти колебательные постоянные приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 26<sup>1</sup>.

Таблица 26

Принятые значения молекулярных постоянных  $H_2$  в основном электронном состоянии (в  $см^{-1}$ )

| Постоянная     | Значение  | Постоянная | Значение               | Постоянная | Значение                |
|----------------|-----------|------------|------------------------|------------|-------------------------|
| $\omega_e$     | 4396,554  | $B_e$      | 60,8483                | $D_e$      | $4,6435 \cdot 10^{-2}$  |
| $\omega_e x_e$ | 117,9726  | $\alpha_1$ | 3,06635                | $\beta_1$  | $1,4904 \cdot 10^{-3}$  |
| $\omega_e y_e$ | 0,04339   | $\alpha_2$ | $6,8361 \cdot 10^{-2}$ | $\beta_2$  | $6,3648 \cdot 10^{-5}$  |
| $\omega_e z_e$ | -0,08904  | $\alpha_3$ | $6,5 \cdot 10^{-3}$    | $H_e$      | $4,93203 \cdot 10^{-5}$ |
| $\omega_e t_e$ | -0,007581 | $\alpha_4$ | $6,7217 \cdot 10^{-8}$ | $\gamma_1$ | $2,8 \cdot 10^{-7}$     |

Вращательные постоянные для основного электронного состояния молекулы  $H_2$  вычислены рядом авторов. Герцберг [2021] вычислил постоянные на основании анализа тонкой структуры полос 2—0 и 3—0 квадрупольного спектра  $H_2$ . Стойчев [3875], используя данные, полученные Герцбергом [2021], а также результаты собственных измерений полосы 1—0 в спектре комбинационного рассеяния, заново вычислил вращательные постоянные  $H_2$ . Однако вращательные постоянные, найденные этими двумя авторами, имеют тот же недостаток, что и колебательные постоянные, поскольку они точны только для малых значений  $v$ . Джеппесен [2239] вычислил вращательные постоянные, используя полученные им из электронного спектра данные для  $v'' \leq 12$  и  $J \leq 7$ . Позже эти данные были взяты за основу Вулли, Скоттом и Брикведе [4329], которые заново вычислили значения вращательных постоянных  $H_2$  в основном электронном состоянии. Расчет, выполненный в работе [4329], следует признать более корректным, поскольку авторы этой работы стремились составить такое уравнение, которое давало бы разумные значения энергии вращательных уровней при больших значениях  $J$ . В частности, вместо полинома (I.15) для энергии вращательных уровней молекулы  $H_2$  было использовано уравнение (I.18).

В настоящем Справочнике принимаются значения вращательных постоянных, рекомендуемые в работе Вулли, Скотта и Брикведе [4329] (см. табл. 26). Вычисленные по этим постоянным значения энергии вращательных уровней  $H_2$  при малых значениях  $J$  несколько расходятся с экспериментальными величинами, найденными с большой точностью Герцбергом [2021], Стойчевым [3875] и Герцбергом и Хау [2032]. Однако эти расхождения незначительны и не превышают  $0,1 см^{-1}$  в значениях  $F_v(J)$  при малых  $J$ .

<sup>1</sup> Следует отметить, что в своей работе Герцберг и Хау [2032] рекомендуют значения колебательных постоянных  $H_2$ , вычисленные Стойчевым [3875] (см. табл. 25), поскольку авторы работы [2032] полагают, что значение  $\omega_e = 4403,39 см^{-1}$ , найденное Стойчевым, наиболее близко к истинному.

**HD.** Молекулярные постоянные основного электронного состояния  $1^1\Sigma_g^+$  протодейтерия впервые были найдены Джеппесеном [2240], Ми [2900] и Фудзиока и Вада [1626] в результате анализа систем полос  $C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  и  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  в ультрафиолетовом спектре HD.

Система полос  $C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  была исследована Джеппесеном [2240], который получил спектр поглощения HD в области 800—1375 Å на вакуумном спектрографе с дифракционной решеткой, разрешающая сила которой составляла 30 000. Спектр состоял из 12 полос, соответствующих  $v' = 0-3$  и  $v'' = 1-7$ , в которых Джеппесен измерил волновые числа примерно 2500 линий. Используя изотопные соотношения (1.43), Джеппесен вычислил колебательные и вращательные постоянные HD по молекулярным постоянным  $H_2$ , найденным им ранее [2239]; полученные значения молекулярных постоянных хорошо описывают наблюдаемые положения линий в спектре HD.

Ми [2900] на спектрографе с дисперсией 17,5 Å/мм исследовал системы полос  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  и  $C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  и наблюдал переходы на 12 нижних уровней основного электронного состояния HD. Анализ полученных спектров привел Ми к выводу, что для описания переходов на нижние колебательные уровни основного состояния ( $v'' = 0, 1, \dots, 6$ ) достаточно кубического уравнения для  $\Delta G_v$ , полученного Джеппесеном [2239]. Для описания переходов на более высокие колебательные уровни ( $v'' = 7, 8, \dots, 12$ ), уравнение для  $\Delta G_v$ , полученное Джеппесеном [2239], Ми дополнил членом  $+ 0,005 \left(v + \frac{1}{2}\right)^4$ .

В дальнейшем системы полос  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  и  $C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  на приборе с меньшей дисперсией исследовали Фудзиока и Вада [1626], которые подтвердили результаты анализа Ми [2900].

Спектр комбинационного рассеяния протодейтерия впервые исследовали Тил и Мак-Вуд [3957], которые измерили 8 линий HD, соответствующих чисто вращательным переходам ( $J = 0, 1, \dots, 6$ ), и 5 линий колебательно-вращательной полосы 1—0. На основании результатов этих измерений Тил и Мак-Вуд нашли  $\Delta G_{v/2} = 3631,4 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ . Комбинируя эту величину с результатами измерений ультрафиолетовых систем полос HD, полученных Джеппесеном [2240] и Ми [2900], Тил и Мак-Вуд вычислили значения колебательных постоянных основного электронного состояния HD, приведенные во втором столбце табл. 27.

Инфракрасный спектр HD был получен Герцбергом [2022], который измерил 7 линий полосы 3—0 ( $\sim 9650 \text{ Å}$ ) и 6 линий полосы 4—0 ( $\sim 7400 \text{ Å}$ ). Комбинируя полученные им результаты исследования инфракрасного спектра с результатами исследования спектра комбинационного рассеяния [3957], Герцберг [2022] вычислил значения молекулярных постоянных HD, приведенные в третьем столбце табл. 27.

В 1957 г. Стойчев [3875] получил спектр комбинационного рассеяния HD на приборе с дисперсией 1,2 Å/мм и измерил 5 линий чисто вращательных переходов и 4 линии Q-ветви полосы 1—0 с точностью от  $\pm 0,02$  до  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ . Результаты этих измерений и результаты измерений инфракрасного спектра, полученные Герцбергом [2022], позволили Стойчеву вычислить молекулярные постоянные HD, приведенные в четвертом столбце табл. 27.

Впоследствии Дьюри и Герцберг [1426а] получили в инфракрасном спектре HD с очень высоким разрешением полосы 1—0, 2—0, 3—0, 4—0 и на основании результатов анализа вращательной структуры этих полос заново определили значения молекулярных постоянных HD в основном электронном состоянии (см. табл. 27). Данные, полученные Дьюри и Герцбергом, находятся в хорошем согласии с данными Стойчева, но превосходят их по точности и более полны. Найденные в работе [1426а] значения вращательных постоянных HD близки к значениям, рекомендованным Вулли, Скоттом и Брикведе [4329].

Молекулярные постоянные HD, найденные в работах [3875] и [1426а] позволяют с большой точностью вычислять энергию четырех нижних колебательных уровней HD. Значения молекулярных постоянных HD, рекомендованные Вулли, Скоттом и Брикведе [4329], определяют низшие уровни колебательной и вращательной энергии HD, практически с той же точностью, что и постоянные, найденные Дьюри и Герцбергом [1426а]. Однако высшие уровни при помощи этих значений определяются с большей точностью. Поэтому в настоящем Справочнике для основного электронного состояния приняты значения молекулярных

Значения молекулярных постоянных (в  $\text{см}^{-1}$ ) основного электронного состояния HD по данным разных исследователей

| Постоянная     | Вулли, Скотт и Брикведе [4329] <sup>а</sup> | Герцберг [2022]       | Стойчев [3875]         | Дьюри и Герцберг [1426а]        |
|----------------|---|-----------------------|------------------------|---------------------------------|
| $\omega_e$     | 3817,09                                     | 3809,745              | 3811,924               | 3812,293                        |
| $\omega_e x_e$ | 94,958                                      | 89,7668               | 90,7113                | 90,908                          |
| $\omega_e y_e$ | 1,4569                                      | 0,36567               | 0,47759                | 0,504                           |
| $\omega_e z_e$ | 0,07665                                     | —                     | —                      | —                               |
| $B_e$          | 45,6549                                     | 45,6385               | 45,6378                | 45,6627                         |
| $\alpha_1$     | 1,992721                                    | 1,9503                | 1,95004                | 2,0034                          |
| $\alpha_2$     | 0,038482                                    | 0,0140                | 0,01402                | 0,03972                         |
| $\alpha_3$     | 0,00316885                                  | —                     | —                      | 0,0034                          |
| $D_e$          | $26,136 \cdot 10^{-3}$                      | $25,90 \cdot 10^{-3}$ | $26,341 \cdot 10^{-3}$ | $26,67 \cdot 10^{-3}$           |
| $\beta_1$      | $0,72661 \cdot 10^{-3}$                     | $0,84 \cdot 10^{-3}$  | $0,857 \cdot 10^{-3}$  | $0,78 \cdot 10^{-3}$            |
| $\beta_2$      | $0,0268773 \cdot 10^{-3}$                   | $0,044 \cdot 10^{-3}$ | $0,033 \cdot 10^{-3}$  | —                               |
| $H_e$          | $20,827 \cdot 10^{-6}$                      | —                     | $22,4 \cdot 10^{-6}$   | $22 \cdot 10^{-6}$ <sup>б</sup> |
| $\gamma_1$     | $0,1024 \cdot 10^{-6}$                      | —                     | —                      | —                               |
| $L_e$          | $21,295 \cdot 10^{-9}$                      | —                     | —                      | —                               |

<sup>а</sup> Значения колебательных постоянных HD Вулли, Скотт и Брикведе заимствованы из работы Тила и Мак-Вуда [3957].

<sup>б</sup> Принято в работе [1426а] по данным Стойчева [3875].

постоянных HD, рекомендованные Вулли, Скоттом и Брикведе в работе [4329]. Значения колебательных постоянных HD заимствованы ими из работы Тила и Мак-Вуда [3957]. Вращательные постоянные  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  авторы работы [4329] вычислили заново на основании данных, полученных Джеппесеном [2240]<sup>1</sup>. Постоянные  $D_e$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $H_e$ ,  $\gamma_1$  и  $L_e$  Вулли, Скотт и Брикведе [4329] вычислили по формулам Данема (см. стр. 53) с использованием постоянных, входящих в выражения для  $G(v)$  и  $B_v$ .

Значения молекулярных постоянных HD для ряда возбужденных электронных состояний приводятся в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649].

**D<sub>2</sub>**. Молекулярные постоянные основного электронного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  двухатомного дейтерия определялись в работах [3957, 3875, 4329, 2241, 417, 420] на основании результатов исследования спектра комбинационного рассеяния [3957, 3875] и систем полос  $^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ;  $^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , расположенных в ультрафиолетовой области [2241].

Спектр комбинационного рассеяния D<sub>2</sub> впервые был получен Тилом и Мак-Вудом [3957], которые измерили ряд линий чисто вращательного спектра и полосы 1—0 и нашли  $\Delta G_{1/2} = 2993,5 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ . Повторное исследование спектра комбинационного рассеяния D<sub>2</sub> было выполнено в 1957 г. Стойчевым [3875] на спектрографе с дисперсией 1,2 Å/мм. Стойчев измерил 5 линий чисто вращательного спектра и 5 линий Q-ветви полосы 1—0. Результаты исследования спектра комбинационного рассеяния позволили Стойчеву определить следующие значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных D<sub>2</sub>:  $\Delta G_{1/2} = 2993,561$ ,  $D_0 = 1,134 \cdot 10^{-2}$ ,  $B_0 = 29,9105$ ,  $D_1 = 1,075 \cdot 10^{-2}$ ,  $B_1 = 28,8482$ ,  $H_1 = 3,6 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>1</sup> Пересчет постоянных был вызван тем, что Джеппесен в работе [2240] применял разложение  $F_0(J)$  по  $(J+1)^2$ , а не по  $J(J+1)$ .

Значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных основного электронного состояния  $D_2$ 

| Постоянная     | Вулли, Скотт и Брикведе [4329] | Твердовский, Хачкурузов и др. [417] | Постоянная | Вулли, Скотт и Брикведе [4329] | Твердовский, Хачкурузов и др. [417] |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| $\omega_e$     | 3118,46                        | 3118,46                             | $\alpha_3$ | 0,00027486                     | 0,00115141                          |
| $\omega_e x_e$ | 64,10                          | 64,10                               | $D_e$      | $11,586 \cdot 10^{-3}$         | $11,627 \cdot 10^{-3}$              |
| $\omega_e y_e$ | 1,2514                         | 1,2514                              | $\beta_1$  | $0,151 \cdot 10^{-3}$          | $0,26401 \cdot 10^{-3}$             |
| $\omega_e z_e$ | 0,10612                        | 0,10612                             | $\beta_2$  | $0,0066 \cdot 10^{-3a}$        | $0,0079705 \cdot 10^{-3}$           |
| $\omega_e t_e$ | 0,00034                        | 0,003427                            | $H_e$      | $6,22 \cdot 10^{-6}$           | $6,17945 \cdot 10^{-6}$             |
| $B_e$          | 30,4286                        | 30,5422                             | $\gamma_1$ | $0,105 \cdot 10^{-6}$          | $0,02465 \cdot 10^{-6}$             |
| $\alpha_1$     | 1,04917                        | 1,085534                            | $L_e$      | $4,42 \cdot 10^{-9}$           | $4,2141 \cdot 10^{-9}$              |
| $\alpha_2$     | 0,0057934                      | 0,017121                            |            |                                |                                     |

<sup>a</sup> Приведено исправленное значение постоянной  $\beta_2$ . В работе [4329] для постоянной  $\beta_2$  приводится неверное значение, равное  $-0,058 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Джеппесен [2241] на спектрографе с дисперсией  $2,4 \text{ \AA/мм}$  исследовал 37 полос системы  ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow X{}^1\Sigma_g^+$  и 29 полос системы  ${}^1\Pi_u \rightarrow X{}^1\Sigma_g^+$  молекулы  $D_2$ . Анализ вращательной структуры наблюдаемых полос позволил определить энергию колебательных и вращательных уровней основного электронного состояния  $D_2$ , соответствующих  $v'' = 0, 1, \dots, 8$ , и вычислить колебательные и вращательные постоянные основного электронного состояния, используя при этом результаты исследования спектра комбинационного рассеяния  $D_2$ , полученные Тилом и Мак-Вудом [3957]. При вычислении колебательных постоянных Джеппесен [2241] пользовался ошибочным выражением для  $\Delta G_v$ , ввиду чего полученные им значения колебательных постоянных  $D_2$  неправильны<sup>1</sup>. Поэтому Вулли, Скотт и Брикведе [4329] заново вычислили колебательные постоянные  $D_2$  на основании экспериментальных данных Джеппесена [2241] и Тила и Мак-Вуда [3957]. Вычисленные Джеппесеном [2241] значения вращательных постоянных  $D_2$  ( $B_e, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, D_e$ ) без изменения были приняты авторами работы [4329], а также Герцбергом [2020] и в справочнике [649]. В дополнение к этим постоянным Вулли, Скотт и Брикведе [4329] вычислили по формулам Данема [1418] постоянные  $\beta_1, \beta_2, H_e, \gamma_1$  и  $L_e$ . Полученные таким образом в работе [4329] значения молекулярных постоянных  $D_2$  приведены в табл. 28.

Однако колебательные постоянные  $D_2$ , рекомендованные в работе [4329], удовлетворительно описывают лишь нижние уровни колебательной энергии этой молекулы, соответствующие значениям  $v \leq 7$ . Для вычисления уровней колебательной энергии  $D_2$  при  $v > 7$  в первом издании Справочника была получена следующая интерполяционная формула:

$$G_0(v) = 3071,8v - 66,769 v^2 + 0,78927 v^3 - 0,029535v^4 \quad (\text{VI.1})$$

<sup>1</sup> Джеппесен в работе [2241] принимал  $\Delta G_v = \omega_e - 2\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + 3\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ , тогда как правильное выражение для  $\Delta G_v$  имеет вид:

$$\Delta G_v = A_\omega - A_x(v+1) + A_y(v+1)^2 - A_z(v+1)^3 + \dots,$$

$$\text{где } A_\omega = \omega_e + \frac{1}{4} \omega_e y_e + \frac{1}{16} \omega_e t_e + \dots, \quad A_x = 2\omega_e x_e + \omega_e z_e + \dots, \quad A_y = 3\omega_e y_e + 2,5\omega_e t_e + \dots,$$

$$A_z = 4\omega_e z_e + \dots$$

Вычисленные по этой формуле значения уровней колебательной энергии  $D_2$  (при  $v > 7$ ) находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными Джеппесена [2241], а также со значением  $D_0(D_2)$ , принятым в настоящем Справочнике.

Вычисления молекулярных постоянных  $D_2$ , выполненные Вулли, Скоттом и Брикведе [4329], были повторены в работе [417]. Эти расчеты показали, что в работе [4329] приведено ошибочное значение постоянной  $\omega_e t_e$ , а также неточные значения вращательных постоянных  $D_2$ , отличающиеся от вычисленных при помощи изотопных соотношений (1.43) по соответствующим постоянным  $H_2$ , принятым в работе [4329]. Принятые в работе [417] для молекулы  $D_2$  значения постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  были вычислены при помощи изотопных соотношений (1.43) по соответствующим постоянным  $HD$ <sup>1</sup>. Значения ряда вращательных постоянных  $D_2$ , вычисленные Стойчевым [3875]<sup>2</sup> по результатам прецизионного исследования спектра комбинационного рассеяния, близки к значениям соответствующих постоянных  $D_2$ , принятым в работе [417]. Это свидетельствует о том, что значения вращательных постоянных  $D_2$ , полученные в работе [417], являются более удовлетворительными для расчета термодинамических функций, чем найденные в работе [4329].

Рекомендованные в работе [417] значения молекулярных постоянных  $D_2$  приведены в табл. 28. В настоящем Справочнике они использованы для определения молекулярных постоянных  $DT$  и  $T_2$ .

Для описания нижних уровней колебательной энергии молекулы  $D_2$  ( $v \leq 7$ ) в настоящем Справочнике приняты колебательные постоянные, рекомендованные в работе [4329] (см. табл. 28), а для описания верхних уровней колебательной энергии ( $v > 7$ ) — постоянные в уравнении (VI.1). Для вращательных постоянных  $D_2$  в Справочнике приняты значения, вычисленные в работе [4329] и исправленное значение постоянной  $\beta_2$ , приведенные в табл. 28.

**HT, DT,  $T_2$ .** В спектрах молекул  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$  наблюдались лишь системы полос, связанные с переходами между возбужденными электронными состояниями [1347, 1348, 1338]. Аналогичные системы полос известны в спектрах молекул  $H_2$ ,  $HD$  и  $D_2$ .

Хотя экспериментальные данные для основных электронных состояний молекул  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$  получены не были, несомненно, что они должны быть состояниями  $^1\Sigma_g^+$ , как у молекул  $H_2$ ,  $HD$  и  $D_2$ , а значения молекулярных постоянных основного электронного состояния  $HT$ ,  $DT$ ,  $T_2$  могут быть вычислены при помощи изотопных соотношений по молекулярным постоянным  $H_2$ ,  $HD$  и  $D_2$  примерно с такой же точностью, с какой последние определены из экспериментальных данных. Впервые подобного рода вычисления колебательных постоянных  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$  были выполнены Либби [2607, 2608] и Джонсом [2306, 2307]. Однако вычисления этих авторов основывались на устаревших значениях молекулярных постоянных  $H_2$ .

В работе Твердовского, Хачкурузова и др. [417] показано, что при использовании изотопных соотношений (1.43) для вычисления молекулярных постоянных  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$  следует использовать экспериментальные значения соответствующих постоянных молекул  $HD$  и  $D_2$ , а не молекулы  $H_2$  (см. стр. 56). Для вычисления молекулярных постоянных  $HT$  в работе [417] были использованы молекулярные постоянные  $HD$  (см. табл. 27), а для вычисления молекулярных постоянных  $DT$  и  $T_2$  — соответствующие постоянные  $D_2$  (см. табл. 28). Следует отметить, что в работе [417] при вычислении колебательных постоянных молекул  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$ , помимо изотопных соотношений (1.43), использовались также уравнения (I.14a) и (I.14b), позволившие определить такие значения колебательных постоянных молекул  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$ , которые удовлетворительно описывают высокие колебательные уровни, близкие к диссоциационным пределам соответствующих молекул.

Вычисленные в работе [417] значения колебательных и вращательных постоянных молекул  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$  принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 29.

<sup>1</sup> В работе [417] показано, что при использовании изотопных соотношений (1.43) для вычисления молекулярных постоянных одной изотопной разновидности двухатомного водорода по значениям соответствующих постоянных другой изотопной разновидности результаты вычислений тем точнее, чем меньше различие масс рассматриваемых изотопных разновидностей  $H_2$  (см. стр. 56).

<sup>2</sup>  $\alpha_e \cong B_0 - B_1 = 1,0623 \text{ см}^{-1}$ ;  $\beta_e \cong D_0 - D_1 = 0,00059 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_e = 30,442 \text{ см}^{-1}$ ;  $D_e = 0,01164 \text{ см}^{-1}$

Принятые значения (в  $\text{с.м}^{-1}$ ) молекулярных постоянных НТ, ДТ и  $T_2$  для основного электронного состояния  $X^1\Sigma_g^+$

| Постоянная     | НТ                       | ДТ                        | $T_2$                     |
|----------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\omega_e$     | 3599,43                  | 2847,74                   | 2548,36                   |
| $\omega_e x_e$ | 84,437                   | 53,454                    | 42,806                    |
| $\omega_e y_e$ | 1,2216                   | 0,95315                   | 0,68293                   |
| $\omega_e z_e$ | 0,06061                  | 0,074045                  | 0,047382                  |
| $\omega_e t_e$ | —                        | 0,02327                   | 0,001297                  |
| $\omega_e s_e$ | —                        | 0,00003362                | 0,00001601                |
| $B_e$          | 40,5967                  | 25,394                    | 20,3358                   |
| $\alpha_1$     | 1,67090                  | 0,826633                  | 0,59239                   |
| $\alpha_2$     | 0,030427                 | 0,011905                  | 0,0076350                 |
| $\alpha_3$     | 0,0023627                | 0,00073116                | 0,0004196                 |
| $D_e$          | $20,664 \cdot 10^{-3}$   | $8,0852 \cdot 10^{-3}$    | $5,1851 \cdot 10^{-3}$    |
| $\beta_1$      | $0,54175 \cdot 10^{-3}$  | $0,16765 \cdot 10^{-3}$   | $0,096212 \cdot 10^{-3}$  |
| $\beta_2$      | $0,018884 \cdot 10^{-3}$ | $0,0046219 \cdot 10^{-3}$ | $0,0023736 \cdot 10^{-3}$ |
| $H_e$          | $14,6408 \cdot 10^{-6}$  | $3,58334 \cdot 10^{-6}$   | $1,8403 \cdot 10^{-6}$    |
| $\gamma_1$     | $0,06743 \cdot 10^{-6}$  | $0,01305 \cdot 10^{-6}$   | $0,005999 \cdot 10^{-6}$  |
| $L_e$          | $13,310 \cdot 10^{-9}$   | $2,0378 \cdot 10^{-9}$    | $0,83806 \cdot 10^{-9}$   |

### § 28. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции газообразного водорода и его изотопов (одноатомные нейтральные и заряженные газы и двухатомные газы), вычисленные без учета межмолекулярного взаимодействия, приведены в табл. 7—10, 17—20 и 26—29 II тома Справочника. Для  $\text{H}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^-$  и  $\text{H}_2$  термодинамические функции вычислены в интервале температур 293,15—20 000° К, а для остальных веществ — в интервале 293,15—6000° К.

В вступном разделе к настоящей главе отмечалось, что различие в значениях термодинамических функций соответствующих соединений протия и природного водорода находится за пределами точности определения этих функций. Ввиду этого во II томе Справочника не приводятся отдельные таблицы для двухатомного протия и для природной смеси двухатомного водорода, подобно тому как нет отдельных таблиц для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^1$  и  $\text{OH}$ , а приводятся таблицы только для  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ . Тем не менее, во II томе имеется таблица термодинамических свойств одноатомного протия (табл. 17) наряду с таблицей термодинамических свойств одноатомного природного водорода (табл. 7). Термодинамические функции протия использованы для вычисления констант равновесия реакций диссоциации  $\text{H}^1\text{T}$ ,  $\text{H}^1\text{DO}$ ,  $\text{H}^1\text{TO}$  и  $\text{H}^1\text{D}$ .

Для учета межмолекулярного взаимодействия в значениях термодинамических функций двухатомного водорода в табл. 387(II) приведены значения вириальных коэффициентов  $\text{H}_2$  и их производных по температуре.

**Н.** Термодинамические функции одноатомного водорода, приведенные в табл. 7(II), вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23) в интервале температур 293,15—20 000° К. При

вычислении поступательных составляющих термодинамических функций  $H$  были приняты значения постоянных  $A_{\Phi}$  и  $A_S$ , приведенные в табл. 30; электронные составляющие вычислялись на основании величин, приведенных в табл. 24, непосредственным суммированием по уровням энергии на быстродействующей электронной счетной машине. Расчет проводился с учетом конечного числа состояний водорода в соответствии с методикой, изложенной в § 6.

Для упрощения расчета при температурах ниже  $13\,600^\circ\text{K}$  учитывались все уровни энергии со значениями главного квантового числа  $n \leq 12$ . Благодаря высоким энергиям возбуждения уровней атома водорода с  $n > 6$ , ошибка, связанная с учетом лишних уровней, соответствующих  $n = 10, 11$  и  $12$ , при  $T < 13\,600^\circ\text{K}$  пренебрежимо мала; ее максимальная величина не превышает  $0,00002$ — $0,00003$  кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$ . При температурах выше  $13\,600^\circ\text{K}$  в расчетах учитывались все уровни энергии со значениями  $n \leq 13$ .

Погрешности вычисленных таким образом значений термодинамических функций одноатомного водорода при температурах ниже  $10\,000^\circ\text{K}$  обусловлены главным образом неточностью физических постоянных и не превышают  $0,002$  кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$ . При более высоких температурах становятся существенными ошибки, связанные с применением приближенной методики определения максимального значения главного квантового числа. Ошибка в этой величине на  $\pm 1$  (при  $n = 13$ ) приводит к погрешностям в значениях  $\Phi_T^*$ , равным  $0,02$  и  $0,12$  кал/г-атом·град при  $15\,000$  и  $20\,000^\circ\text{K}$ , соответственно.

Термодинамические функции одноатомного водорода ранее вычислялись в ряде работ, из которых следует отметить выполненные за последнее время расчеты Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] (до  $6000^\circ\text{K}$ ), Бюро стандартов США [3680] (до  $5000^\circ\text{K}$ ) и Кольского с соавторами [2462] (до  $8000^\circ\text{K}$ ). Результаты всех этих расчетов согласуются между собой и с величинами, приведенными в табл. 7(II) с точностью до величин, определяемых различием физических постоянных.

$H^1$ ,  $D$ ,  $T$ . Термодинамические функции одноатомного протия, дейтерия и трития, приведенные в таблицах 17(II), 18(II) и 26 (II), вычислены в интервале температур  $293,15$ — $6000^\circ\text{K}$ .

Значения постоянных  $A_{\Phi}$  и  $A_S$ , принятые в расчетах поступательных составляющих термодинамических функций этих газов, приведены в табл. 30. В расчетах электронных составляющих термодинамических функций  $H^1$ ,  $D$  и  $T$  учитывался только статистический вес

Таблица 30

Значения постоянных  $A_{\Phi}$  и  $A_S$  для расчетов поступательных составляющих термодинамических функций  $H$ ,  $H^1$ ,  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $D$ ,  $T$ ,  $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$ ,  $HT$ ,  $DT$  и  $T_2$

| Вещество | $A_{\Phi}$      | $A_S$   | Вещество | $A_{\Phi}$    | $A_S$   |
|----------|-----------------|---------|----------|---------------|---------|
|          | кал/г-атом·град |         |          | кал/моль·град |         |
| $H$      | -7,2598         | -2,2916 | $H_2$    | -6,5711       | -1,6029 |
| $H^1$    | -7,2602         | -2,2921 | $HD$     | -3,9856       | 0,9823  |
| $H^+$    | -7,2618         | -2,2937 | $D_2$    | -3,1288       | 1,8391  |
| $H^-$    | -7,2583         | -2,2901 | $HT$     | -3,1320       | 1,8359  |
| $D$      | -5,1962         | -0,2281 | $DT$     | -2,4667       | 2,5012  |
| $T$      | -3,9926         | 0,9755  | $T_2$    | -1,9253       | 3,0426  |

основного электронного состояния соответствующих атомов, поскольку вклады возбужденных электронных состояний  $H^1$ ,  $D$  и  $T$  в статистические суммы и их производные по температуре при  $T \leq 6000^\circ\text{K}$  пренебрежимо малы.

Различие в значениях термодинамических функций одноатомного водорода (природной смеси изотопов) и протия в интервале температур  $293,15$ — $6000^\circ\text{K}$  обусловлено различием атомных весов  $H$  и  $H^1$  и составляет  $0,0004$  кал/г-атом·град для  $\Phi_T^*$ .

Термодинамические функции одноатомного протия и дейтерия ранее вычислялись Гоффом, Грэтчем и Ван-Вурисом [1787] для температур от  $55,5$  до  $2777,8^\circ\text{K}$ . Различие в значе-

ниях  $S^\circ_{1000}$  для Н и D, приведенных в работе [1787] и в табл. 17(II) и 18(II), составляет  $0,024 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  и обусловлено главным образом различием в принятых значениях физических постоянных.

**H<sup>+</sup>.** Термодинамические функции протонного газа, приведенные в табл. 8 (II), вычислены в интервале температур  $293,15\text{—}20\,000^\circ \text{K}$ . Термодинамические функции этого газа практически тождественны поступательным составляющим нейтрального одноатомного протия, так как протон не имеет электронной оболочки.

Термодинамические функции протонного газа публикуются впервые.

**H<sup>-</sup>.** Термодинамические функции отрицательного иона одноатомного водорода, приведенные в табл. 9 (II), вычислены в интервале температур  $293,15\text{—}20\,000^\circ \text{K}$ . В табл. 30 приводятся значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$ , принятые для расчета поступательных составляющих термодинамических функций H<sup>-</sup>. Электронные составляющие термодинамических функций H<sup>-</sup> равны нулю, так как ион H<sup>-</sup>, по-видимому, не имеет дискретных возбужденных электронных состояний, а его основным состоянием является состояние  $^1S$  (см. стр.182).

Термодинамические функции отрицательного иона водорода публикуются впервые.

**H<sub>2</sub>.** Термодинамические функции двухатомного водорода, приведенные в табл.10 (II), вычислены по уравнениям (II.34), (II.35) для температур  $293,15\text{—}20\,000^\circ \text{K}$ .

Значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$ , принятые при расчете поступательных составляющих термодинамических функций H<sub>2</sub>, приведены в табл. 30. Статистическая сумма по колебательно-вращательным состояниям и ее производная по температуре для основного электронного состояния молекулы H<sub>2</sub> вычислялись непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии на электронной вычислительной машине БЭСМ.

В этих расчетах использовались экспериментальные значения энергии колебательных уровней H<sub>2</sub>, приведенные в табл. 25. Значения уровней вращательной энергии для каждого колебательного состояния H<sub>2</sub> вычислялись по уравнению (1.18) на основании значений вращательных постоянных, принятых в табл. 26. Максимальные значения  $J$  для каждого  $\nu$  были приняты по работе Вулли, Скотта и Брикведе [4329], в которой был проведен анализ эффективных потенциальных кривых молекулы H<sub>2</sub> и дан график зависимости  $J_{\max}$  от  $\nu$  (рис. 7). При вычислении статистической суммы по колебательно-вращательным состояниям и ее производной по температуре суммирование производилось по уровням вращательной энергии H<sub>2</sub>, соответствующим  $J = 0, 1, 2, \dots, J_{\max}$ . Симметрия молекулы учитывалась в значениях  $\Phi_T^\circ$  и  $S_T^\circ$  слагаемым  $R \ln 2$ .

При вычислении термодинамических функций двухатомного водорода, приведенных в табл.10 (II), возбужденные электронные состояния молекулы H<sub>2</sub> не учитывались в связи с тем, что энергии возбуждения этих состояний весьма велики (превышают  $90\,000 \text{ см}^{-1}$ ). Однако, поскольку число возбужденных электронных состояний H<sub>2</sub> велико, вклад этих состояний в значение  $\Phi_T^\circ$  достигает  $0,07 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $20\,000^\circ \text{K}$ .

Погрешности приведенных в табл.10 (II) значений  $\Phi_T^\circ$  при  $T \leq 8000^\circ \text{K}$  не превышают  $0,01 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Они обусловлены главным образом неточностью физических постоянных, а при низких температурах — пренебрежением различием между орто- и пара-состояниями H<sub>2</sub>. Выше  $8000^\circ \text{K}$  погрешности вычисленных значений функций растут и достигают  $0,1\text{—}0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $20\,000^\circ \text{K}$ . Эти погрешности обусловлены главным образом пренебрежением в расчетах возбужденными электронными состояниями молекулы H<sub>2</sub>.

Впервые таблицы термодинамических функций H<sub>2</sub> были вычислены методом непосредственного суммирования Джиоком [1709] ( $S_T^\circ$ ) и Дейвисом и Джонстоном [1274] ( $\Phi_T^\circ$ ).

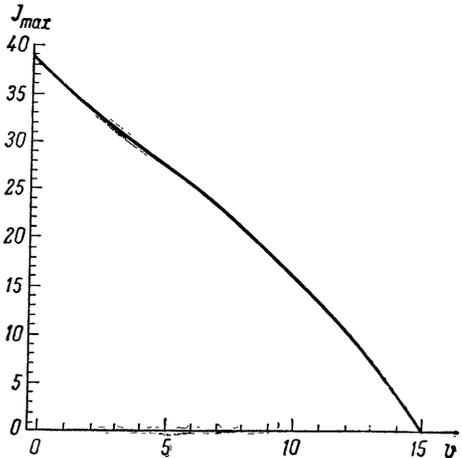


Рис. 7. Зависимость  $J_{\max}$  от  $\nu^2$  для электронного состояния  $^1\Sigma_g^+$  молекулы H<sub>2</sub>

до  $5000^\circ \text{K}$ . В расчетах этих авторов использовались устаревшие в настоящее время значения физических постоянных. Кроме того, молекулярные постоянные  $\text{H}_2$ , по которым были выполнены расчеты в работах [1709, 1274], неудовлетворительно описывают высшие колебательные и вращательные уровни основного состояния. Уагман и др. [4122] в 1945 г. пересчитали к новым значениям физических постоянных термодинамические функции  $\text{H}_2$ , вычисленные в работах [1709, 1274]. Результаты расчета Уагмана и др. при температурах до  $3000^\circ \text{K}$  удовлетворительно (в пределах  $0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) согласуются с величинами, приведенными в табл.10 (II). При более высоких температурах расхождения увеличиваются и достигают  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , в значении  $S_{5000}^\circ$ . Это объясняется тем, что при высоких температурах существенную роль играет точный учет уровней энергии, близких к диссоциационному пределу. В этом отношении лучшим из опубликованных в литературе является расчет термодинамических функций  $\text{H}_2$ , выполненный Вулли, Скоттом и Брикведе [4329] для температур до  $5000^\circ \text{K}$ . Авторы работы [4329] вычислили термодинамические функции  $\text{H}_2$  методом непосредственного суммирования с учетом конечного числа уровней колебательной и вращательной энергии<sup>1</sup>. При выборе молекулярных постоянных  $\text{H}_2$  для расчета термодинамических функций в работе [4329] учитывалась их пригодность для аппроксимации энергии уровней с большими значениями квантовых чисел  $v$  и  $J$ . Во всем интервале температур до  $6000^\circ \text{K}$  (за исключением величин  $S_T^\circ$  при самых низких температурах<sup>2</sup>) значения термодинамических функций  $\text{H}_2$ , приведенные в табл. 10 (II) и в работе [4329], отличаются не более чем на  $0,002 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Термодинамические функции  $\text{H}_2$ , приведенные в справочнике Бюро стандартов США [3680] и сводке [2142], практически совпадают с вычисленными Вулли, Скотта и Брикведе [4329].

Фиккетт и Кауан [1555] выполнили приближенный расчет термодинамических функций  $\text{H}_2$  до  $12\,000^\circ \text{K}$ . Значительные расхождения между термодинамическими функциями  $\text{H}_2$ , приведенными в работе [1555] и в табл.10 (II) (до  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ), объясняются прежде всего приближенным характером расчетов в работе [1555] (см. стр.176).

**HD, D<sub>2</sub>.** Термодинамические функции протодейтерия и двухатомного дейтерия, приведенные в табл. 19(II) и 20(II), вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35) в интервале температур  $293,15\text{—}6000^\circ \text{K}$ .

Принятые в расчетах значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$  приведены в табл. 30. Статистические суммы по колебательно-вращательным состояниям основного электронного состояния HD и D<sub>2</sub> и их производные по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии для  $T = 298,15, 400 (100) 1000, 1500, 2000^\circ \text{K}$  Вулли, Скоттом и Брикведе [4329] и для  $T = 293,15, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000^\circ \text{K}$  авторами настоящего Справочника. На основании результатов этих расчетов при помощи интерполирования были составлены табл. 19(II) и 20(II).

В обоих расчетах учитывалось конечное число уровней колебательной и вращательной энергии HD и D<sub>2</sub>, использовались идентичные значения молекулярных постоянных HD и близкие значения молекулярных постоянных D<sub>2</sub>. Уровни вращательной энергии вычислялись по формуле (I.18) и постоянным, приведенным в табл. 27 и 28. Уровни колебательной энергии HD вычислялись по постоянным, рекомендованным Вулли, Скоттом и Брикведе [4329] (см. табл. 27). Уровни колебательной энергии D<sub>2</sub> с  $v \leq 7$  вычислялись по колебательным постоянным, принятым в работе [4329] (см. табл. 28). Уровни колебательной энергии D<sub>2</sub> с  $v \geq 8$  вычислялись по интерполяционной формуле (VI.I). При вычислении уровней вращательной энергии D<sub>2</sub> использовались те же значения вращательных постоянных, что и в работе [4329] (см. табл. 28), за исключением постоянной  $\beta_2$  (см. примечание к табл. 28).

Несмотря на различие в принятых значениях колебательных постоянных D<sub>2</sub>, вычисленные в настоящем Справочнике значения статистических сумм по колебательно-вращательным состояниям и их производных по температуре при  $T = 2000^\circ \text{K}$  полностью совпадают со значениями, приведенными в работе Вулли, Скотта и Брикведе [4329].

Возбужденные электронные состояния молекул HD и D<sub>2</sub> при вычислении термодинамических функций не учитывались, так как их вклад при  $T \leq 6000^\circ \text{K}$  весьма мал.

<sup>1</sup> В расчетах, выполненных непосредственным суммированием для  $T > 2000^\circ \text{K}$ , в работе [4329] уровни, лежащие выше  $25\,000 \text{ см}^{-1}$ , объединялись через  $2000 \text{ см}^{-1}$  в один уровень со средней энергией и суммарным статистическим весом.

<sup>2</sup> Это, по-видимому, объясняется пренебрежением различием между орто- и пара-состояниями молекулы  $\text{H}_2$ .

Погрешности вычисленных термодинамических функций HD и D<sub>2</sub> обусловлены неточностью принятых в расчетах значений физических постоянных и постоянных молекул этих газов. При 298,15, 3000 и 6000° К погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  составляют примерно 0,001; 0,01 и 0,03 кал/моль·град, соответственно.

Термодинамические функции HD и D<sub>2</sub> ранее вычисляли Юри и Риттенберг [4041] ( $\Phi_T^*$ ,  $T \leq 700^\circ \text{K}$ ), Джонстон и Лонг [2281] ( $T \leq 3000^\circ \text{K}$ ), Либби [2607] ( $\Phi_T^*$ ,  $T \leq 773,15^\circ \text{K}$ ) и Вулли, Скотт и Брикведе [4329] ( $T \leq 2000^\circ \text{K}$ ). Последняя работа, как указывалось выше, использовалась при составлении табл. 19 (II) и 20 (II). Расхождения между значениями термодинамических функций, полученными в работах [4041, 2281]<sup>1</sup> и значениями, приведенными в табл. 19 (II) и 20 (II), не превышают 0,02 кал/моль·град и могут быть объяснены некоторым различием значений молекулярных и физических постоянных, принятых в расчетах. Расхождения между величинами  $\Phi_T^*$ , полученными Либби [2607] и приведенными в табл. 19 и 20 II тома Справочника, составляют от 0,03 до 0,15 кал/моль·град и объясняются приближенным характером расчета [2607]. Термодинамические функции HD и D<sub>2</sub>, вычисленные Джонстоном и Лонгом [2281], приводятся в справочниках Юсти [4370] и Цейзе [4384]. Значения  $S_{298,15}^\circ$  газообразных HD и D<sub>2</sub>, основанные на результатах низкотемпературных калориметрических измерений [2364], в пределах погрешности своего определения совпадают со значениями этих величин, приведенными в табл. 19 и 20 II тома Справочника.

**HT, DT, T<sub>2</sub>.** Термодинамические функции прототрития, дейтеротрития и двухатомного трития, приведенные в табл. 28 (II), 29 (II) и 27 (II), вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35) для температур 293,15—6000° К.

Значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$ , принятые в расчетах, приведены в табл. 30. Статистические суммы по колебательным и вращательным состояниям основного электронного состояния молекул HT, DT, T<sub>2</sub> и их производные по температуре были вычислены непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии для  $T = 293,15; 298,15; 400, 500, 600, 800, 1000 (500) 4000, 5000, 6000^\circ \text{K}$  в работе [417]. Значения уровней колебательной и вращательной энергии вычислялись по формулам (I.6), (I.18) и молекулярным постоянным, приведенным в табл. 29. Значения термодинамических функций HT, DT и T<sub>2</sub> при остальных температурах находились при помощи интерполяционных формул.

Погрешности термодинамических функций HT, DT и T<sub>2</sub>, приведенных во II томе Справочника, обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных. Для  $\Phi_T^*$  при 298,15°; 3000 и 6000° К они могут быть оценены в 0,005; 0,02 и 0,05 кал/моль·град, соответственно.

Термодинамические функции HT, DT и T<sub>2</sub> ранее вычисляли Либби [2607] ( $\Phi_T^*$  до 773,15° К) и Джонс [2306, 2307] (до 2500° К и с учетом ядерных составляющих). Значения термодинамических функций HT, DT и T<sub>2</sub>, полученные в работах [2607, 2306, 2307], согласуются со значениями соответствующих величин из табл. 27—29 II тома Справочника в пределах различий, обусловленных разницей в принятых значениях молекулярных и физических постоянных.

## § 29. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В термохимических расчетах для водорода и его изотопов в качестве стандартных состояний принимаются  $\text{H}_2(\text{газ})^2$ ,  $\text{D}_2(\text{газ})$  и  $\text{T}_2(\text{газ})$ .

**H(газ), D(газ) и T(газ).** Принятые в Справочнике значения теплот образования одноатомных газов H, D и T вычислены на основании принятых (см. ниже) значений энергии диссоциации соответствующих двухатомных молекул:

$$\Delta H^\circ f_0(\text{H, газ}) = 51,632 \pm 0,010 \text{ ккал/г-атом,}$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{D, газ}) = 52,537 \pm 0,012 \text{ ккал/г-атом,}$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{T, газ}) = 52,938 \pm 0,012 \text{ ккал/г-атом.}$$

<sup>1</sup> Если исключить составляющие ядерных спинов из термодинамических функций HD и D<sub>2</sub>, учтенные в этих работах.

<sup>2</sup> Различие термохимических величин для природной изотопной смеси водорода и для чистого протия очень мало и в данном параграфе не принимается во внимание.

$H^+$  (газ). В Справочнике принимается значение потенциала ионизации атома водорода, равное  $109678,788 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(H) = 313,600 \text{ ккал/г-атом},$$

рекомендованное Мур [2941]. Эта величина вычислена с очень высокой точностью на основании анализа спектра одноатомного водорода, погрешность ее около  $1 \text{ ккал/г-атом}$ . Принятому значению потенциала ионизации соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(H^+, \text{газ}) = 365,232 \pm 0,010 \text{ ккал/г-атом}.$$

$H^-$  (газ). Величина сродства к электрону атома водорода определялась рядом исследователей теоретически на основании квантово-механических расчетов. Анализ результатов, опубликованных до 1958 г., позволил Бучельниковой [116] рекомендовать значение  $A(H) = -0,747 \text{ эв}$ , полученное Хенриком [1992a]. Это же значение  $A(H)$  принимается в ряде справочных изданий. Оно хорошо согласуется с величиной  $A(H) = -0,8 \pm 0,1 \text{ эв}$ , полученной Хвостенко и Дукельским [449a] методом поверхностной ионизации при измерении зависимости ионного тока  $H^-$  от температуры вольфрамовой нити.

В настоящем Справочнике для сродства атома водорода к электрону принято значение  $-0,747 \pm 0,005 \text{ эв}$ , или

$$A(H) = -17,2 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}.$$

Соответствующее ему значение теплоты образования ионов  $H^-$  равно

$$\Delta H^\circ f_0(H^-, \text{газ}) = 34,432 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}.$$

$H_2$  (газ). Энергия диссоциации молекулы  $H_2$  определялась рядом исследователей на основании изучения химических равновесий в газах [2055, 851], измерения давления взрыва смеси  $H_2 + Cl_2$  [4305], измерения теплоты рекомбинации атомов  $H$  [812], исследования спектра  $H_2$  [4300, 1340, 1342, 825, 3436, 3435, 802, 803, 1339] и в результате квантово-механических расчетов [2207, 2208]. Эти исследования рассмотрены Бойтлером [802, 803]<sup>1</sup>.

Наиболее точное значение  $D_0(H_2)$  получено Бойтлером [803] по границе непрерывного поглощения в спектре  $H_2$ , соответствующей фотохимическому разложению на атомы  $H(1s^2S_{1/2}) + H(2s^2S_{1/2})$ . Тщательный анализ спектров поглощения пара-водорода и нормальной смеси орто- и пара-водорода в области от 950 до 750 Å позволил Бойтлеру определить границу непрерывного поглощения в спектре  $H_2$ , соответствующую переходу из самого нижнего энергетического состояния  $v'' = 0, K'' = 0$ , равной  $118376 \text{ см}^{-1}$ . Вычитая из этого значения энергию возбуждения  $2s^2S_{1/2}$ -состояния атома  $H$ , Бойтлер получил  $D_0(H_2) = 36116 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует

$$D_0(H_2) = 103,264 \pm 0,020 \text{ ккал/моль}.$$

Приведенное значение  $D_0(H_2)$  принято в настоящем Справочнике. Оно подтверждено результатами тщательного исследования системы электронных полос  $H_2$ , выполненного Герцбергом и Хау [2032]<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Величина  $D_0(H_2)$  определялась также на основании изучения диссоциативной ионизации молекул  $H_2$  под действием электронных ударов [3984]. Полученное значение ( $4,4 \pm 0,3 \text{ эв}$ ) согласуется с найденными другими методами, но уступает им в точности.

<sup>2</sup> После окончания работы над Справочником были опубликованы результаты прецизионных определений энергий диссоциации молекул  $H_2$ , HD и  $D_2$ , полученные Герцбергом и Монфисом [2036a]. Найденная Бойтлером [803] граница непрерывного поглощения в спектре  $H_2$  при 850 Å была вновь исследована для  $H_2$ , HD и  $D_2$  Герцбергом и Монфисом в шестом порядке вакуумного спектрографа, что позволило измерять положения отдельных линий с точностью до  $0,002 \text{ Å}$ . В работе [2036a] было найдено, что верхнее состояние  $H_2$ , соответствующее этому континууму, устойчиво и не имеет максимума на кривой потенциальной энергии. Диссоциационный предел молекулы  $H_2$  в этом состоянии, согласно [2036a], равен  $118372,1 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$  и соответствует  $H(1s^2S) + H(2s^2P)$ . Отсюда получено  $D_0(H_2) = 36113,0 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует  $D_0(H_2) = 103,2565 \pm 0,0009 \text{ ккал/моль}$ . Это значение  $D_0(H_2)$  основано на предположении, что верхнее состояние исследованного в работе [2036a] континуума является  $S^1\Pi_u$ -состоянием молекулы  $H_2$ . Однако Герцберг и Монфис не исключают возможность того, что этим состоянием является  $B^1\Sigma_u^+$ . В таком случае значение  $D_0(H_2)$  было бы необходимо увеличить на  $0,6 \text{ см}^{-1}$  (при этом  $D_0(H_2) = 103,2582 \pm 0,0009 \text{ ккал/моль}$ ).

Таблица 31

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин газообразного водорода и его изотопов

| Вещество       | $D_0$                | $\Delta H^{\circ}f_0$ | $\Delta H^{\circ}f_{293,15}$ | $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$ | $H^{\circ}_{293,15}-H^{\circ}_0$ | $H^{\circ}_{298,15}-H^{\circ}_0$ |
|----------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| H              | —                    | 51 632                | 52 096                       | 52 104                       | 1456                             | 1481                             |
| D              | —                    | 52 537                | 52 987                       | 52 990                       | 1456                             | 1481                             |
| T              | —                    | 52 938                | 53 383                       | 53 390                       | 1456                             | 1481                             |
| H <sup>+</sup> | 313 600 <sup>a</sup> | 365 232               | 367 152                      | 367 185                      | 1456                             | 1481                             |
| H <sup>-</sup> | 17 200 <sup>b</sup>  | 34 432                | 33 440                       | 33 423                       | 1456                             | 1481                             |
| H <sub>2</sub> | 103 264              | 0                     | 0                            | 0                            | 1984                             | 2019                             |
| HD             | 104 090              | 79                    | 80                           | 75                           | 1999                             | 2034                             |
| D <sub>2</sub> | 105 074              | 0                     | 0                            | 0                            | 2013                             | 2057                             |
| HT             | 104 395              | 175                   | 176                          | 175                          | 2004                             | 2038                             |
| DT             | 105 454              | 21                    | 21                           | 17                           | 2018                             | 2053                             |
| T <sub>2</sub> | 105 876              | 0                     | 0                            | 0                            | 2023                             | 2058                             |

<sup>a</sup> Приведено значение потенциала ионизации атома H.

<sup>b</sup> Приведено значение энергии отрыва электрона от иона H<sup>-</sup>.

HD (газ), D<sub>2</sub> (газ), HT (газ), DT (газ), T<sub>2</sub> (газ). Принятые в Справочнике значения энергий диссоциации молекул HD, D<sub>2</sub>, HT, DT и T<sub>2</sub> были вычислены по уравнению (IV. 17) с использованием принятых значений  $D_0(\text{H}_2)$  и молекулярных постоянных этих молекул (см. § 27):

$$D_0(\text{HD}) = 104,090 \pm 0,023 \text{ ккал/моль}^1,$$

$$D_0(\text{D}_2) = 105,074 \pm 0,023 \text{ ккал/моль}^1,$$

$$D_0(\text{HT}) = 104,395 \pm 0,023 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{DT}) = 105,454 \pm 0,023 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{T}_2) = 105,876 \pm 0,023 \text{ ккал/моль}.$$

Приведенным значениям энергий диссоциации HD, HT и T<sub>2</sub> соответствуют следующие значения теплот образования:

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{HD, газ}) = 0,079 \pm 0,030 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{HT, газ}) = 0,175 \pm 0,030 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{DT, газ}) = 0,021 \pm 0,030 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> После окончания работы над Справочником Герцбергом и Монфисом [2036a] были найдены значения  $D_0(\text{HD})$  и  $D_0(\text{D}_2)$  на основании исследования границы непрерывного поглощения HD и D<sub>2</sub> при 850 Å, равные  $D_0(\text{HD}) = 36399,9 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  и  $D_0(\text{D}_2) = 36743,6 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ , или  $D_0(\text{HD}) = 104,077 \pm 0,003 \text{ ккал/моль}$ ,  $D_0(\text{D}_2) = 105,059 \pm 0,002 \text{ ккал/моль}$  (см. также второе примечание на стр. 194).

СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА И ЕГО ИЗОТОПОВ  
С КИСЛОРОДОМ(H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O, HTO, DTO, T<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HDO<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, OD, OT, OH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>)

В настоящей главе рассматриваются соединения водорода с кислородом: вода, перекись водорода и продукты их диссоциации — радикалы OH, HO<sub>2</sub> и ионы OH<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в газообразном состоянии. Рассматриваются также изотопные модификации воды (HDO, D<sub>2</sub>O, HTO, DTO, T<sub>2</sub>O) и перекиси водорода (HDO<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и основные продукты их диссоциации — радикалы OD и OT.

Известно существование еще некоторых весьма непрочных и мало изученных соединений водорода с кислородом, таких, как высшая перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [339, 308, 307, 233, 344, 203, 3453, 452] и озонидные соединения HO<sub>4</sub> [4227, 3453, 3792] и H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2478], которые в Справочнике не рассматриваются<sup>1</sup>. Не рассматриваются также ионы молекулы воды, (H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, (H<sub>2</sub>O)<sup>++</sup> и ион оксония (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>, о существовании которых известно по данным спектроскопических и масс-спектрометрических исследований (см. [3403, 2255, 1622]).

План изложения материала в настоящей главе несколько отличается от принятого в других главах: сначала рассматриваются насыщенные соединения водорода с кислородом (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и их изотопные модификации, затем продукты диссоциации этих соединений — радикалы HO<sub>2</sub>, OH, OD, OT и ионы OH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

## § 30. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**H<sub>2</sub>O.** Спектр молекулы воды детально исследован от микроволновой области до середины видимой области (4—17500 см<sup>-1</sup>) и в ультрафиолетовой области — от 2000 Å до ионизационного предела при 980 Å. В области 4—17500 см<sup>-1</sup> располагаются чисто вращательный спектр и полосы, соответствующие колебательно-вращательным переходам в основном электронном состоянии. В ультрафиолетовой области (от 2000 до 980 Å) расположены системы полос, соответствующие переходам из возбужденных электронных состояний, близких к ионизационному пределу, в основное электронное состояние. Промежуточная область спектра — от 5700 до 2000 Å — не изучена. Эта область спектра соответствует переходам на высшие колебательные уровни основного электронного состояния.

Результаты исследований колебательно-вращательного спектра и вращательного спектра H<sub>2</sub>O, выполненных до 1944 г., рассмотрены в монографии Герцберга [152]. Однако в последующие годы в связи с развитием техники инфракрасной спектроскопии были получены более точные и полные данные для ближней инфракрасной области, что привело к существенному пересмотру значений колебательных и вращательных постоянных молекулы воды. Значения этих величин, полученные с учетом новых спектральных данных, приводятся в работах Фридмана и Хара [1615] и Бенедикта, Гайлара и Плайлера [727]. Однако между найденными экспериментальными значениями энергии колебательных уровней молекулы H<sub>2</sub>O и вычисленными по постоянным, принятым в работах [1615, 727], имеются систематические расхождения. Эти расхождения обусловлены тем, что в работах [1615, 727] энергия колебательных уровней H<sub>2</sub>O аппроксимировалась квадратичным выражением относительно колебательных квантовых чисел. Между тем в работе [438] было показано, что даже нижние уровни колебательной энергии молекулы воды не могут быть удовлетвори-

<sup>1</sup> Вопрос о термодинамической стабильности H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассмотрен Бенсоном [750a].

тельно описаны без учета кубических членов <sup>1</sup>. В связи с этим Хачкурузовым [438, 437] на основании анализа наиболее полных и точных результатов исследований колебательно-вращательного спектра Н<sub>2</sub>О были заново вычислены все колебательные постоянные Н<sub>2</sub>О, входящие в полное кубическое выражение для уровней колебательной энергии, при последовательном учете резонанса Дарлингга-Деннисона между состояниями ( $v_1 \geq 2, v_2, v_3$ ) и ( $v_1 - 2, v_2, v_3 + 2$ ).

Анализ вращательной структуры полос Н<sub>2</sub>О, полученных на приборах с высокой дисперсией, впервые был выполнен Мекке и его сотрудниками [2831, 690, 1605]. Эти авторы проанализировали 5 полос <sup>2</sup>, расположенных в ближней инфракрасной области, используя результаты недостаточно точных измерений Плайлера и Слейтора [3284, 3267] (применявшихся для регистрации спектра малочувствительные тепловые болометры), и 12 полос <sup>3</sup>, расположенных в «фотографической» инфракрасной области (8750—17500 см<sup>-1</sup>), используя результаты весьма точных измерений спектра атмосферного поглощения солнца, полученные Роулэндом и др. [2256а], и результаты измерений линий полосы  $v_1 + v_3$ , полученные Люгом и Хедфельдом [2671]. Экспериментальные данные, полученные в работах [2256а, 2671], и результаты их анализа [690, 1605] сохранили свое значение до настоящего времени. В дальнейшем они были подтверждены и несколько дополнены исследованиями Еропкина, Кондратьева и Ельяшевича [188, 184].

В последующие годы вращательную структуру полос в колебательно-вращательном спектре Н<sub>2</sub>О исследовали Нильсен [3083, 3082], Молер и Бенедикт [2934], Нелсон и Бенедикт [3039], Бенедикт и Плайлер [730, 722, 731], Бенедикт, Классен и Шоу [724], Делби и Нильсен [1255] и Бенедикт [721]. В литературе опубликованы результаты анализа структуры 34 полос Н<sub>2</sub>О, наблюдаемых в спектрах поглощения <sup>4</sup>, и результаты анализа структуры 22 полос Н<sub>2</sub>О, полученных в спектрах испускания. На основании анализа этих данных, проведенного в работе [438], составлена табл. 32, в которой приведены наиболее точные значения энергии колебательных уровней молекулы Н<sub>2</sub>О в основном электронном состоянии.

В табл. 33 приведены принятые в настоящем Справочнике значения колебательных постоянных молекул Н<sub>2</sub>О, вычисленные в работах [438, 437] для невозмущенных уровней колебательной энергии, а также значение постоянной резонанса Дарлингга-Деннисона  $W$ . При вычислениях использовались экспериментальные значения энергии 25 колебательных уровней Н<sub>2</sub>О (см. табл. 32).

В работах [438, 437] показано, что уровни колебательной энергии Н<sub>2</sub>О, соответствующие  $v_1, v_2, v_3 \leq 5$ , определяются колебательными постоянными, приведенными в табл. 33, с той же точностью, какую имеют экспериментальные значения этих величин, приведенные в табл. 32.

При определении колебательных постоянных Н<sub>2</sub>О по экспериментальным данным, некоторые авторы (см. [500, 508]) высказывали предположение, что постоянная резонанса Дарлингга-Деннисона  $W$  в случае Н<sub>2</sub>О зависит от колебательных квантовых чисел, подобно постоянной резонанса Ферми в случае СО<sub>2</sub> (см. стр. 455). В работах [4326, 727] было высказано

<sup>1</sup> В работе [727] квадратичное выражение для  $G_0(v_1, v_2, v_3)$  дополнено кубическим членом  $y_{222}v^3$ , что, однако, не привело к существенному улучшению аппроксимации уровней колебательной энергии.

<sup>2</sup>  $v_2, 2v_2, v_3, v_2 + v_3, v_1 + v_3$ .

<sup>3</sup>  $v_1 + v_2 + v_3, 2v_1 + v_3, 3v_3, 2v_1 + v_2 + v_3, v_2 + 3v_3, 3v_1 + v_3, v_1 + 3v_3, 3v_1 + v_2 + v_3, v_1 + v_2 + 3v_3, 3v_1 + 2v_2 + v_3, 4v_1 + v_3, 2v_1 + 3v_3$ .

<sup>4</sup> После окончания вычислений молекулярных постоянных Н<sub>2</sub>О нам стала известна весьма обстоятельная обзорная работа Регулы [3418а], в которой приводится таблица волновых чисел нулевых линий 44 полос Н<sub>2</sub>О, наблюдавшихся различными исследователями в колебательно-вращательном спектре поглощения водяного пара. Помимо рассмотренных в работе [438] полос Н<sub>2</sub>О, в обзоре Регулы приводятся также данные о полосах, волновые числа нулевых линий которых равны 1556, 2057, 2161, 10 284, 10 600, 12 140, 13 828, 14 221, 16 898 и 18 394 см<sup>-1</sup>. Эти полосы отнесены соответственно к колебательным переходам (010) → (020), (010) → (100), (010) → (001), (000) → (220), (000) → (300), (000) → (310), (000) → (202), (000) → (400), (000) → (302) и (000) → (411). Однако, результаты, полученные в работах [724, 727, 730, 1255], в обзоре [3418а] не были учтены. Не были учтены также в этом обзоре результаты исследования колебательно-вращательных спектров испускания Н<sub>2</sub>О. Сравнение вычисленных значений энергии колебательных уровней Н<sub>2</sub>О, между которыми имеет место тройное резонансное взаимодействие, полученных в работе [438], с экспериментальными значениями некоторых из них, приведенными в обзоре [3418а], показывает, что отнесение нулевых линий полос при 13 828, 14 221, 16 898 см<sup>-1</sup> к колебательным переходам (000) → (202), (000) → (400) и (000) → (302) неверно. Правильное отнесение этих полос следующее: (000) → (400), (000) → (202) и (000) → (500). В связи с этим нуждается в проверке правильность отнесения полосы при 18 394 см<sup>-1</sup> к переходу (000) → (411).

Экспериментальные значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) энергии колебательных уровней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в основном электронном состоянии

| $v_1, v_2, v_3$ | $G_0(v_1, v_2, v_3)$                  | $v_1, v_2, v_3$ | $G_0(v_1, v_2, v_3)$                 |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 000             | 0                                     | 121             | 10328,85 [438, 731, 721]             |
| 010             | 1594,78 <sup>a</sup> [1255]           | 022             | 10523 [438, 731]                     |
| 020             | 3151,53 <sup>a</sup> [724]            | 300             | 10599,7 <sup>a</sup> [438, 731]      |
| 100             | 3656,65 <sup>a</sup> [727, 730]       | 201             | 10613,12 <sup>a</sup> [690]          |
| 001             | 3755,79 <sup>a</sup> [730]            | 102             | 10868,8 <sup>a</sup> [438, 731, 721] |
| 030             | 4666,65 <sup>a</sup> [438, 2934, 731] | 003             | 11032,36 <sup>a</sup> [690]          |
| 110             | 5235,0 <sup>a</sup> [3039]            | 051             | 11248,4 [438, 731]                   |
| 011             | 5331,19 <sup>a</sup> [722]            | 131             | 11813,44 [721]                       |
| 040             | 6136,4 [438, 731]                     | 032             | 12012 [438, 731]                     |
| 120             | 6775,0 <sup>a</sup> [2934]            | 211             | 12151,22 <sup>a</sup> [690]          |
| 021             | 6871,65 <sup>a</sup> [722]            | 112             | 12407,65 [721]                       |
| 200             | 7201,4 <sup>a</sup> [3039]            | 013             | 12565,01 <sup>a</sup> [690]          |
| 101             | 7249,8 <sup>a</sup> [3039]            | 221             | 13652,65 [721]                       |
| 002             | 7445,0 <sup>a</sup> [3039]            | 301             | 13830,92 <sup>a</sup> [1605]         |
| 130             | 8273,98 <sup>a</sup> [721]            | 103             | 14318,77 <sup>a</sup> [1605]         |
| 031             | 8373,6 <sup>a</sup> [438, 731]        | 311             | 15347,91 <sup>a</sup> [1605]         |
| 210             | 8761,5 [721]                          | 113             | 15832,47 <sup>a</sup> [1605]         |
| 111             | 8807,05 <sup>a</sup> [2831]           | 321             | 16821,61 [1605]                      |
| 012             | 9000,10 [722]                         | 401             | 16899,01 [1605]                      |
| 041             | 9833,5 [438, 731]                     | 203             | 17495,48 [1605]                      |

<sup>a</sup> Использовано при вычислении колебательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$ , приведенных в табл. 33.

также предположение, что между колебательными состояниями  $\text{H}_2\text{O}$ , помимо резонанса Дарлинга-Деннисона, имеет место резонанс Ферми. Хачкурузовым [438, 437] было показано, что оба эти предположения не соответствуют действительности, так как при использовании в расчетах полного кубического выражения для  $G_0(v_1, v_2, v_3)$  необходимость в них отпадает.

Анализ вращательной структуры большого числа полос, полученных на приборах с высоким разрешением, позволил определить экспериментальные значения энергии вращательных уровней  $\text{H}_2\text{O}$  как для основного колебательного состояния, так и для многих возбужденных колебательных состояний.

Уровни вращательной энергии основного колебательного состояния  $\text{H}_2\text{O}^1$  впервые были определены Мекке и его сотрудниками [2831, 690, 1605] на основании анализа вращательной структуры полос в колебательно-вращательном спектре  $\text{H}_2\text{O}$ . В дальнейшем Рэндалл с сотрудниками [4335, 3366] исследовали с высоким разрешением чисто вращательный спектр паров воды в области от 17,8 до 555  $\text{см}^{-1}$ , что позволило авторам работ [3366, 1754] определить 230 уровней вращательной энергии  $\text{H}_2\text{O}$  от  $J = 0$  до  $J_\tau = 14_{14}$ . В 1952 г. Бенедикт, Классен и Шоу [724] на спектрометре с большой дисперсией исследовали вращательную структуру полосы  $v_2$ , расположенной в области от 770 до 2222  $\text{см}^{-1}$ , и весьма точно определили положение 255 уровней вращательной энергии  $\text{H}_2\text{O}$  до  $J_\tau = 18_{11}$ . Тейлор, Бенедикт и Стронг [3951], используя многоходовую высокотемпературную кювету, получили чисто

<sup>1</sup> 42 уровня до  $J_\tau = 10_{10}$ .

Таблица 33

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  в основном электронном состоянии ( $\sigma = 2$ )

| Постоянная | Значение | Постоянная       | Значение |
|------------|----------|------------------|----------|
| $\omega_1$ | 3835,37  | $A_{000}$        | 27,87    |
| $\omega_2$ | 1647,59  | $\alpha_1^A$     | -0,89    |
| $\omega_3$ | 3938,74  | $\alpha_2^A$     | +2,68    |
| $x_{11}$   | -45,18   | $\alpha_3^A$     | -1,26    |
| $x_{22}$   | -17,04   | $\alpha_{11}^A$  | +0,16    |
| $x_{33}$   | -44,62   | $\alpha_{22}^A$  | +0,44    |
| $x_{12}$   | -15,14   | $\alpha_{33}^A$  | +0,03    |
| $x_{23}$   | -19,99   | $\alpha_{12}^A$  | -0,08    |
| $x_{13}$   | -165,48  | $\alpha_{23}^A$  | -0,29    |
| $y_{111}$  | +0,47    | $\alpha_{13}^A$  | -0,04    |
| $y_{222}$  | -0,60    | $\alpha_{222}^A$ | +0,04    |
| $y_{333}$  | -0,45    | $B_{000}$        | 14,52    |
| $y_{112}$  | -0,10    | $\alpha_1^B$     | -0,20    |
| $y_{122}$  | -0,10    | $\alpha_2^B$     | +0,16    |
| $y_{223}$  | +1,55    | $\alpha_3^B$     | -0,11    |
| $u_{233}$  | -0,81    | $C_{000}$        | 9,28     |
| $y_{113}$  | +0,68    | $\alpha_1^C$     | -0,18    |
| $y_{123}$  | -1,72    | $\alpha_2^C$     | -0,14    |
| $y_{133}$  | +1,17    | $\alpha_3^C$     | -0,12    |
| $W$        | 76,02    |                  |          |

вращательный спектр паров воды, нагретой до  $500^\circ\text{C}$ , в области от 67 до  $400\text{ см}^{-1}$  и по этим данным определили положения 83-х вращательных уровней от  $J_\tau = 13_8$  до  $J_\tau = 20_9$ , часть из которых более точно была определена в работе [724]<sup>1</sup>. Последующие исследования чисто вращательного спектра паров воды в инфракрасной области [2696, 1679, 484] подтвердили значения энергии вращательных уровней  $\text{H}_2\text{O}$  в основном колебательном состоянии, полученные Бенедиктом, Классеном и Шоу [724].

В микроволновой области удалось зарегистрировать и измерить с очень большой точностью частоты лишь двух линий из чисто вращательного спектра паров воды, соответствующие переходам  $5_{-1} - 6_{-5}$  [712, 4008, 1792] и  $2_2 - 3_{-2}$  [2405].<sup>2</sup>

В литературе опубликованы также сведения об энергии вращательных уровней 20 возбужденных колебательных состояний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup>, для которых в соответствующих работах были определены эффективные значения вращательных постоянных. Кроме того, в работах [2934, 3039, 721] выполнен анализ вращательной структуры ряда слабых полос  $\text{H}_2\text{O}$

<sup>1</sup> Хачкурузов [444a] показал, как могут быть установлены значения всех уровней вращательной энергии основного колебательного состояния  $\text{H}_2\text{O}$ , соответствующие  $J \leq 25$ .

<sup>2</sup> Частота чисто вращательного перехода  $2_2 - 3_{-2}$  была обнаружена также в инфракрасном спектре поглощения паров воды [483, 485] в области от 4 до  $7,2\text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> (010) [724, 3951, 1255]; (020) [724]; (100), (001) [730]; (011), (021), (012) [722]; (101) [3083]; (111) [2831]; (201), (003), (211), (013), (301) [690]; (113) [1605, 188]; (103), (311), (321), (401), (203) [1605].

и определены значения вращательных постоянных для колебательных состояний (030), (110), (120), (200), (130), (031), (210), (041), (121), (102), (131), (112), (221). Однако в этих работах не приведены значения энергии вращательных уровней  $\text{H}_2\text{O}$  в указанных колебательных состояниях.

В работах Мекке и его сотрудников [2831, 690, 1605] на основании квантово-механической теории жесткого асимметричного волчка были определены эффективные значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  для 20 колебательных состояний. Впоследствии Дарлинг и Деннисон [1263] по экспериментальным данным Мекке и его сотрудников вычислили значения эффективных моментов инерции с учетом поправки на центробежное растяжение. Результаты вычислений Дарлинга и Деннисона [1263], дополненные соответствующими результатами Нильсена [3082, 3083] для других колебательных состояний, были использованы Герцбергом [152] для вычисления постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, равновесных значений вращательных постоянных и структурных параметров молекулы воды.

После опубликования монографии Герцберга [152] многие полосы  $\text{H}_2\text{O}$  были получены с высоким разрешением, что позволило проанализировать их вращательную структуру. Были изучены также микроволновые спектры  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . На основании анализа всех этих данных и с учетом полученных ранее результатов Бенедикт, Гайлар и Плайлер [727] заново определили значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  в основном колебательном состоянии, значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, а также равновесные значения моментов инерции и структурных параметров. Однако в работе [727] не были приведены эффективные значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$ , использованные для нахождения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, полный набор которых также не был приведен. Для вращательных постоянных основного колебательного состояния  $\text{H}_2\text{O}$  в работе [727] приводятся значения (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $A_{000} = 27,8778 \pm 0,0005$ ;  $B_{000} = 14,5092 \pm 0,003$ ,  $C_{000} = 9,2869 \pm 0,003$ <sup>1</sup>. На основании приведенных значений вращательных постоянных для основного колебательного состояния, значений постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и поправки на гиромагнитные эффекты электронного движения Бенедикт, Гайлар и Плайлер вычислили равновесные значения главных моментов инерции и равновесные значения структурных параметров  $\text{H}_2\text{O}$ :  $r_e(\text{O} - \text{H}) = 0,95718 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{H} - \text{O} - \text{H} = 104^\circ 31' 23''$ , погрешность которых определена соответственно  $\pm 0,0003 \text{ \AA}$  и  $\pm 3'$ .

Хачкурузовым [444] были вновь вычислены эффективные значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  для тех колебательных состояний, для которых известны экспериментальные значения уровней вращательной энергии<sup>2</sup> с более строгим и точным учетом поправок на центробежное растяжение, чем это делалось ранее. На основании результатов этих расчетов и с учетом всех ранее полученных значений эффективных вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  в работе [444] были вычислены значения колебательно-вращательных постоянных, приведенные в табл. 33 и принимаемые в настоящем Справочнике. Эти величины совместно с приведенными в табл. 33 значениями вращательных постоянных для основного колебательного состояния определяют эффективные значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  для 34 колебательных состояний в пределах погрешности их экспериментального определения.

Электронный спектр  $\text{H}_2\text{O}$  в области от 2000  $\text{\AA}$  до ионизационного предела при 980  $\text{\AA}$ <sup>3</sup> исследовали Лейфсон [2587], Ратенау [3403], Прайс [3321], Уилкинсон и Джонстон [4278], Хопфилд [2120], Ватанабэ и Зеликов [4179]. Этими исследователями установлено, что в электронном спектре  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются две группы полос: первая находится в области от 1770 до 1540  $\text{\AA}$  [3403, 2587, 4278, 2120], вторая — в области от 1370 до 980  $\text{\AA}$  [3403, 3321, 2120]. Область спектра, занимаемая первой группой полос, исследовалась на приборах средней и малой дисперсии, ввиду чего структуру этой группы полос проанализировать не

<sup>1</sup> По-видимому, при определении указанных значений вращательных постоянных, авторы работы [727] использовали не только результаты анализа инфракрасных спектров, но также и результаты измерений микроволновых спектров паров воды.

<sup>2</sup> Т. е. для состояния (000) и состояний, перечисленных в третьем примечании на стр. 199.

<sup>3</sup> Наблюдаемые в спектре поглощения паров воды полосы, расположенные в области более коротких длин волн (до 100—50  $\text{\AA}$ ), принадлежат ионам  $\text{H}_2\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}^{++}$ .

удалось. Вторая группа полос была детально исследована Прайсом [3321] на приборе с дисперсией 2,3 Å/мм. Прайс нашел, что эти полосы образуют серию, аналогичную сериям в атомных спектрах, для описания которой он предложил формулу, аналогичную сериальным формулам Ридберга для атомных спектров. Согласно этой формуле, предел серии полос H<sub>2</sub>O в области 1370—980 Å равен 101780 см<sup>-1</sup>, или 12,62 эв, что совпадает с величиной ионизационного потенциала H<sub>2</sub>O, определенного методом электронного удара [3791, 1622] и по измерениям эффективности фотоионизации паров воды [4128]. Сравнение термов H<sub>2</sub>O в сериальной формуле Ридберга с термами кислорода позволило Прайсу показать, что исследованные им полосы в электронном спектре H<sub>2</sub>O обусловлены переходами с ряда возбужденных электронных состояний, соответствующих возбуждению электрона, не участвующего в образовании связи O—H и локализованного у атома кислорода. Существование таких электронных состояний молекулы воды ранее было предсказано Маллиkenом [2988], который показал, что это должны быть триплет-синглетные состояния <sup>3,1</sup>A<sub>1</sub>, соответствующие электронным конфигурациям (2sa<sub>1</sub>)<sup>2</sup>[p<sub>y</sub>b<sub>2</sub>]<sup>2</sup>[p<sub>x</sub>a<sub>1</sub>]<sup>2</sup>(2p<sub>z</sub>b<sub>1</sub>)(nsa<sub>1</sub>)<sup>1</sup>, где n = 3, 4, 5,.... Прайс [3321] наблюдал полосы, соответствующие указанным возбужденным электронным состояниям H<sub>2</sub>O, с n = 4, 5, 6, 7, 8, 9. Полоса, соответствующая n = 3, находится, по-видимому, среди полос первой группы, не исследованной Прайсом.

Помимо электронных состояний H<sub>2</sub>O, обусловленных возбуждением электрона, не участвующего в образовании связей, следует предположить, что у молекулы H<sub>2</sub>O имеется еще ряд электронных состояний, обусловленных возбуждением электронов, участвующих в образовании связей O—H. По-видимому, минимальные энергии возбуждения таких состояний должны быть меньше, чем минимальные энергии возбуждения электронных состояний, рассмотренных Маллиkenом [2988, 2985] и Прайсом [3321]. Действительно, если энергия возбуждения состояния (2p<sub>z</sub>b<sub>1</sub>)(3sa<sub>1</sub>) <sup>3,1</sup>A<sub>1</sub> может быть оценена в 60 000—70 000 см<sup>-1</sup>, то минимальная энергия электронного состояния, обусловленного возбуждением связывающего электрона, должна быть по порядку величины равной энергии первого возбужденного состояния радикала OH, т. е. должна быть равна около 30 000 см<sup>-1</sup>.

Таблица 34

Уровни электронной энергии молекулы H<sub>2</sub>O

| Электронные состояния   | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> | Электронные состояния                                     | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|---|--------------------|---------------------------|---|--------------------|---------------------------|
| <sup>1</sup> A <sub>1</sub>   | 1                  | 0                         | <sup>3</sup> B <sub>2</sub>                               | 3                  | 81 220 [3095]             |
| <sup>3</sup> B <sub>2</sub>   | 3                  | 30 650 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>2</sub> ; <sup>3</sup> B <sub>1</sub> | 6                  | 87 600 [3095]             |
| <sup>3</sup> A <sub>2</sub> ; <sup>3</sup> B <sub>1</sub>                               | 6                  | 33 800 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 4                  | 89 170 [3321]             |
| <sup>3</sup> A <sub>1</sub>   | 3                  | 38 560 [3095]             | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>2</sub> | 2                  | 91 870 [3095]             |
| <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ; <sup>1</sup> B <sub>1</sub>                               | 2                  | 48 960 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 4                  | 94 780 [3321]             |
| <sup>5</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>5</sup> B <sub>1</sub> ; <sup>5</sup> A <sub>2</sub> | 15                 | 58 080 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 4                  | 97 320 [3321]             |
| <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> B <sub>1</sub>                               | 4                  | 62 830 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 4                  | 98 690 [3321]             |
| <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>3</sup> B <sub>2</sub>                               | 4                  | 72 590 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 4                  | 99 500 [3321]             |
| <sup>3</sup> B <sub>1</sub> ; <sup>3</sup> A <sub>2</sub>                               | 6                  | 77 590 [3095]             | <sup>3</sup> A <sub>1</sub> ; <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 4                  | 100 040 [3321]            |

Энергии уровней электронных состояний H<sub>2</sub>O, обусловленных возбуждением валентных электронов, как участвующих в связях O—H, так и не участвующих в образовании этих связей, были вычислены Нира [3095] на основе метода атомных орбит. Эти вычисления были предприняты для объяснения аномального вращения радикалов OH, образующихся при диссоциации молекул H<sub>2</sub>O в электрическом разряде под действием электронных ударов.

<sup>1</sup> 2sa<sub>1</sub> — внутренние электронные орбиты атома O в молекуле H<sub>2</sub>O; [p<sub>x</sub>b<sub>2</sub>] и [p<sub>x</sub>a<sub>1</sub>] — орбиты, участвующие в образовании связей O—H; (2p<sub>z</sub>b<sub>1</sub>) — орбита, не участвующая в образовании связи. Основному электронному состоянию молекулы воды <sup>1</sup>A в этих обозначениях соответствует электронная конфигурация (2sa<sub>1</sub>)<sup>2</sup>[p<sub>y</sub>b<sub>2</sub>]<sup>2</sup>[p<sub>x</sub>a<sub>1</sub>]<sup>2</sup>(2p<sub>z</sub>b<sub>1</sub>)<sup>2</sup>.

Результаты вычислений, полученные Нира, позволили количественно истолковать это явление, а также предсказать ранее не наблюдавшиеся его особенности. Следует отметить, что по расчетам Нира энергия первого возбужденного электронного состояния  $\text{H}_2\text{O}$  оказалась того же порядка, что у радикала  $\text{OH}^1$ . Для возбужденных электронных состояний типа  $(2sa_1)^2[p_yb_2]^2[p_xa_1]^2(2p_zb_1)(nsa_1)^{3,1}A_1$  Нира получил энергии возбуждения, близкие к экспериментальным значениям, найденным Прайсом [3321]. Таким образом, найденные в работе [3095] на основании приближенных теоретических вычислений данные об электронных возбужденных состояниях молекулы воды находятся в соответствии с результатами экспериментальных исследований. Поэтому эти данные, наряду с экспериментальными данными Прайса [3321] о возбужденных электронных состояниях  $\text{H}_2\text{O}$ , приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 34.

Погрешность приведенных в табл. 34 значений энергий возбуждения электронных состояний  $\text{H}_2\text{O}$ , вычисленных Нира [3095], может быть оценена в  $\pm 500 \text{ см}^{-1}$ , а погрешность экспериментальных значений, найденных Прайсом [3321], оценивается в  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

**HDO.** Молекула HDO относится к классу симметрии  $C_1$ . Опубликовано большое число работ, посвященных исследованию колебательно-вращательного спектра HDO в инфракрасной области (от 7 до 1  $\mu\text{к}$  или от 1400 до 10 000  $\text{см}^{-1}$ ) и чисто вращательного спектра — в микроволновой области. Известно также исследование спектра комбинационного рассеяния паров HDO [3376].

Ранние исследования колебательно-вращательного спектра HDO [3376, 667, 668, 2050, 2052, 639], выполненные преимущественно на приборах с низкой дисперсией<sup>2</sup>, рассмотрены Герцбергом [152].

В дальнейшем Бенедикт, Гайлар и Плайлер [726, 727] исследовали колебательно-вращательный спектр HDO в области от 1,5 до 4,2  $\mu\text{к}$  (2400—6800  $\text{см}^{-1}$ ) на приборах с высокой дисперсией. В работе [727] приведены результаты детального исследования вращательной структуры 9 полос HDO и определены уровни вращательной энергии молекулы HDO в колебательных состояниях (000), (100), (020), (001), (030), (011), (200), (101), (021) для  $J_\tau$  от 0<sub>0</sub> до 15<sub>-15</sub>. В работе [726] приведены волновые числа нулевых линий соответствующих полос и эффективные значения вращательных постоянных HDO в указанных состояниях. Кроме того, в этой работе приведены волновые числа нулевых линий полос  $\nu_2$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$ , полученные ее авторами с использованием результатов более ранних исследований инфракрасного спектра HDO [639, 2052], а также эффективные значения вращательных постоянных HDO для состояния (012).

Колебательные постоянные молекулы HDO ранее определялись в работах [2607, 1615, 727]. Анализ результатов этих расчетов был проведен Хачкурузовым [440], который заново вычислил колебательные постоянные HDO.

Как и в случае  $\text{H}_2\text{O}$ , для описания уровней колебательной энергии молекулы HDO должно быть использовано полное кубическое выражение для  $G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ . Однако известные для HDO результаты исследований ее колебательно-вращательного спектра недостаточны для нахождения колебательных постоянных, входящих в кубическое выражение для уровней колебательной энергии<sup>3</sup>. В работе Хачкурузова [440] по экспериментальным данным об энергии колебательных состояний HDO и по частотам нормальных колебаний этой молекулы, вычисленным им в работе [438], были заново определены значения колебательных постоянных HDO, входящие в квадратичное выражение для уровней колебательной энергии<sup>4</sup>. Найденные в работе [440] значения колебательных постоянных HDO приняты в на-

<sup>1</sup> Аналогичное соответствие наблюдается, например, для  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  [3002].

<sup>2</sup> Исключение составляет лишь работа Баркера и Слейтора [639], в которой была разрешена вращательная структура полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

<sup>3</sup> В работе [727] для HDO приводится значение постоянной  $y_{222}$ . Однако, как показано в работе [440], на основании одних только экспериментальных данных об энергии колебательных уровней HDO значение этой постоянной не могло быть определено.

<sup>4</sup> При вычислении колебательных постоянных HDO в работе [440] не были учтены результаты исследования вращательной структуры полосы  $\nu_2$ , полученные Гайларом [1638]. Проведенные впоследствии повторные вычисления колебательных постоянных HDO с учетом данных [1638] привели, в частности, к значению постоянной  $x_{23}$  большему (по абсолютной величине), чем для  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому использованное в работе [440] значение волнового числа нулевой линии полосы  $\nu_2$  более надежно, чем значение, приведенное в работе [1638].

Принятые значения (в  $см^{-1}$ ) молекулярных постоянных НДО  
в основном электронном состоянии ( $\sigma = 1$ )

| Постоянная | Значение | Постоянная   | Значение | Постоянная   | Значение |
|------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| $\omega_1$ | 2823,19  | $x_{23}$     | -20,08   | $\alpha_1^B$ | 0,199    |
| $\omega_2$ | 1444,53  | $x_{13}$     | -12,91   | $\alpha_2^B$ | -0,147   |
| $\omega_3$ | 3888,63  | $A_{000}$    | 23,3786  | $\alpha_3^B$ | 0,0125   |
| $x_{11}$   | -41,51   | $\alpha_1^A$ | 0,253    | $C_{000}$    | 6,4173   |
| $x_{22}$   | -11,90   | $\alpha_2^A$ | -1,798   | $\alpha_1^C$ | 0,1098   |
| $x_{33}$   | -82,34   | $\alpha_3^A$ | 1,087    | $\alpha_2^C$ | 0,0710   |
| $x_{12}$   | -16,98   | $B_{000}$    | 9,1020   | $\alpha_3^C$ | 0,0881   |

стоящем Справочнике и приводятся в табл. 35. Эти постоянные определяют невозмущенные уровни колебательной энергии молекулы НДО. Постоянная резонанса Ферми  $W_F$  между колебательными состояниями НДО вида  $(v_1, v_2, v_3)$  и  $(v_1 - 1, v_2 + 2, v_3)$  по расчетам [440], равна  $14,5 \pm 1,5 \text{ см}^{-1}$ .

Значения вращательных постоянных, постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения, а также структурные параметры молекулы НДО были вычислены Бенедиктом, Гайларом и Плайлером [727] на основании анализа вращательной структуры полос НДО и результатов исследований микроволновых спектров этого соединения (см. ниже). Найденные в работе [727] значения вращательных постоянных НДО для основного колебательного состояния и значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 35. Погрешность значения  $A_{000}$  в работе [727] оценивается в  $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_{000}$  и  $C_{000}$  — в  $\pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ . Такого же порядка и погрешности принятых значений постоянных колебательно-вращательного взаимодействия.

Бенедикт, Гайлар и Плайлер [727] показали, что равновесные значения структурных параметров молекулы НДО в пределах погрешности определения совпадают со значениями соответствующих параметров молекулы  $H_2O$ .

Чисто вращательный спектр НДО в значительной части расположен в микроволновой области. В инфракрасной области ряд линий чисто вращательного спектра НДО наблюдали Фюзон, Рэндалл и Деннисон [1636]. По микроволновым спектрам в работах [4008, 3883, 3881, 2684, 699, 4196, 2222, 716, 1822, 3311, 1494] с высокой точностью были измерены частоты 18 вращательных переходов в основном колебательном состоянии молекулы НДО<sup>1</sup>. Результаты этих измерений Познер и Страндберг [3311] пытались использовать для нахождения значений вращательных постоянных и постоянных центробежного растяжения молекулы НДО. Свои вычисления авторы работы [3311] основывали на использовании формул второго приближения квантово-механической теории возмущений для уровней вращательной энергии многоатомных молекул. Однако для нахождения вращательных постоянных и постоянных центробежного растяжения молекулы НДО по частотам вращательных переходов в микроволновом спектре требуются более точные теоретические основания для численных расчетов, чем те, которые были приняты Познером и Страндбергом [3311].

Электронный спектр НДО не исследовался.

<sup>1</sup>  $1_1 - 1_0$ ;  $2_1 - 2_0$ ;  $2_{-1} - 2_{-2}$ ;  $3_0 - 3_1$ ;  $3_2 - 3_3$ ,  $4_1 - 4_2$ ;  $4_{-3} - 3_{-1}$ ;  $4_0 - 5_{-5}$ ;  $5_0 - 5_1$ ;  $6_1 - 6_2$ ;  $6_{-2} - 7_{-6}$ ;  $7_0 - 7_1$ ;  $8_{-1} - 8_0$ ;  $9_0 - 9_1$ ;  $10_{-1} - 10_0$ ;  $11_{-2} - 11_{-1}$ ;  $12_{-1} - 12_0$ .

**D<sub>2</sub>O.** Молекула D<sub>2</sub>O, как и молекула H<sub>2</sub>O, относится к классу симметрии C<sub>2v</sub>. Колебательно-вращательный спектр поглощения паров D<sub>2</sub>O на приборах с большой дисперсией исследовали Баркер и Слейтор [639], Дикки с сотрудниками [1331—1334], Иннес, Кросс и Жигер [2178], Бенедикт, Гайлар и Плайлер [725, 727]. Анализ вращательной структуры наблюдавшихся полос позволил определить уровни энергии молекулы D<sub>2</sub>O в колебательных состояниях (000), (010), (100), (001), (011), (021), (200), (101), (210), (111), (300), (201). Наиболее обширное исследование полос D<sub>2</sub>O было выполнено Бенедиктом, Гайларом и Плайлером [725, 727], получившими спектр поглощения паров D<sub>2</sub>O в области длин волн от 1,25 до 4,2 мк на спектрометрах, обеспечивавших разрешение в 0,2 см<sup>-1</sup>.

Колебательные постоянные D<sub>2</sub>O, найденные в результате анализа колебательно-вращательного спектра этой молекулы, впервые были приведены в работе Фридмана и Хара [1615] в 1954 г. Ранее колебательные постоянные D<sub>2</sub>O вычислялись в работах [863, 2404, 1263] при помощи изотопных соотношений по колебательным постоянным H<sub>2</sub>O. В последующие годы Бенедикт, Гайлар и Плайлер [727] и Хачкурузов [440] рассчитали колебательные постоянные D<sub>2</sub>O на основании результатов исследования спектров этой молекулы<sup>1</sup>.

В работе [440] показано, что для вычисления значений колебательных постоянных D<sub>2</sub>O, входящих в полное квадратичное выражение для невозмущенных уровней колебательной энергии, а также константы резонанса Дарлинга-Деннисона между колебательными состояниями ( $v_1 \geq 2, v_2, v_3$ ) и ( $v_1 - 2, v_2, v_3 + 2$ ), имеющиеся экспериментальные данные необходимо дополнить двумя теоретическими соотношениями между частотами нормальных колебаний D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>. В этой работе для вычисления колебательных постоянных D<sub>2</sub>O использовались экспериментальные значения энергии колебательных уровней D<sub>2</sub>O, найденные Бенедиктом, Гайларом и Плайлером [725, 727], и значения частот нормальных колебаний H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O согласно [439]. Найденные в работе [440] значения колебательных постоянных D<sub>2</sub>O близки к значениям соответствующих постоянных, приведенным в работах [1615, 727]. Для постоянной резонанса Дарлинга-Деннисона D<sub>2</sub>O в работе [440] найдено значение  $42,5 \pm \pm 1,0$  см<sup>-1</sup>.

Вычисленные Хачкурузовым [440] значения колебательных постоянных D<sub>2</sub>O приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 36<sup>3</sup>.

Чисто вращательный спектр D<sub>2</sub>O в далекой инфракрасной области (23—135 мк) исследовали Фюзон, Рэндалл и Деннисон [1636]. На основании результатов измерений, полученных этими исследователями, в работах [1636, 1754] были определены уровни вращательной энергии D<sub>2</sub>O в основном колебательном состоянии до J<sub>τ</sub> = 15. Следует отметить, что частоты чисто вращательных переходов<sup>4</sup> в основном колебательном состоянии D<sub>2</sub>O были определены в работах [699, 1822, 3311, 1494, 1219] с большой точностью по микроволновым спектрам.

Бенедикт, Гайлар и Плайлер [727] на основании анализа тонкой структуры полос D<sub>2</sub>O, полученных ими на приборах с высокой дисперсией, определили уровни вращательной энергии этой молекулы в основном колебательном состоянии и в девяти возбужденных колебательных состояниях<sup>5</sup> до J<sub>τ</sub> = 15<sub>-15</sub>. Для основного колебательного состояния в работе [727] получены более точные значения энергии вращательных уровней, чем в работах [1636, 1754]. Результаты анализа вращательной структуры полос позволили Бенедикту,

<sup>1</sup> В работе [440] полученные значения колебательных постоянных D<sub>2</sub>O сравниваются со значениями, найденными авторами работ [863, 2404, 1263, 1615, 727].

<sup>2</sup> В работе [727] для D<sub>2</sub>O приводятся также значения константы резонанса Ферми k<sub>122</sub> и константы ангармоничности второго порядка y<sub>222</sub>. Однако предполагать наличие резонанса Ферми в D<sub>2</sub>O нет оснований, так как в работе [438] было показано, что он отсутствует в H<sub>2</sub>O. Что касается постоянной y<sub>222</sub>, то она, по-видимому, вычислена авторами [727] на основании каких-то дополнительных предположений, так как известные для D<sub>2</sub>O данные недостаточны для определения значения этой постоянной.

<sup>3</sup> При проведении вычислений колебательных постоянных D<sub>2</sub>O Хачкурузовым [440] не были учтены результаты исследования вращательной структуры полосы ν<sub>2</sub>, полученные Дикки и Гофманом [1332]. Повторные расчеты, выполненные с учетом этих данных, привели к следующим значениям (в см<sup>-1</sup>) колебательных постоянных: ω<sub>1</sub> = 2762,42; ω<sub>2</sub> = 1206,90; ω<sub>3</sub> = 2885,99; x<sub>11</sub> = -21,54; x<sub>22</sub> = -9,46; x<sub>33</sub> = -24,96; x<sub>12</sub> = -8,77; x<sub>23</sub> = -10,29; x<sub>13</sub> = -85,76.

<sup>4</sup> 2<sub>2</sub> - 3<sub>-2</sub>; 4<sub>3</sub> - 5<sub>1</sub>; 3<sub>3</sub> - 4<sub>-1</sub>; 3<sub>3</sub> - 4<sub>1</sub>; 5<sub>0</sub> - 4<sub>4</sub>; 5<sub>-1</sub> - 6<sub>-5</sub>; 5<sub>1</sub> - 4<sub>3</sub>.

<sup>5</sup> (100), (001), (011), (021), (200), (101), (111), (201).

Принятые значения (в  $см^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $D_2O$   
в основном электронном состоянии ( $\tau = 2$ )

| Постоянная | Значение | Постоянная   | Значение | Постоянная   | Значение |
|------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| $\omega_1$ | 2762,84  | $x_{22}$     | -10,17   | $\alpha_1^B$ | 0,0958   |
| $\omega_2$ | 1206,72  | $x_{13}$     | -85,76   | $\alpha_2^B$ | -0,0823  |
| $\omega_3$ | 2885,99  | $A_{000}$    | 15,3846  | $\alpha_3^B$ | 0,0418   |
| $x_{11}$   | -21,94   | $\alpha_1^A$ | 0,246    | $C_{000}$    | 4,8458   |
| $x_{22}$   | -9,46    | $\alpha_2^A$ | -1,161   | $\alpha_1^C$ | 0,0768   |
| $x_{33}$   | -24,99   | $\alpha_3^A$ | 0,593    | $\alpha_2^C$ | 0,0495   |
| $x_{12}$   | -8,77    | $B_{000}$    | 7,2716   | $\alpha_3^C$ | 0,0538   |

Гайлару и Плайлеру определить эффективные значения вращательных постоянных  $D_2O$  в основном и в возбужденном колебательных состояниях и значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия.

В табл. 36 приведены принятые в настоящем Справочнике значения вращательных постоянных и постоянных вращательно-колебательного взаимодействия для молекулы  $D_2O$ , вычисленные Бенедиктом, Гайларом и Плайлером [727] по соответствующим спектральным данным. Погрешность значения  $A_{000}$  они оценивают в  $\pm 0,01 см^{-1}$  и погрешности  $B_{000}$  и  $C_{000}$  — в  $\pm 0,003 см^{-1}$ .

В работе [727] показано, что равновесные значения структурных параметров молекулы  $D_2O$  в пределах погрешности их определения совпадают со значениями соответствующих параметров молекул  $H_2O$  и  $HDO$ .

Электронный спектр  $D_2O$  не исследовался.

**НТО, DTO, T<sub>2</sub>O.** Сведения о спектрах НТО, DTO, T<sub>2</sub>O исчерпываются результатами исследования инфракрасных спектров паров этих соединений в области от 700 до 7000  $см^{-1}$ , полученных Статсом, Морганом и Гольдштейном [3831] на спектрометре малой дисперсии. В работе [331] приведены для НТО частоты центров полос  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , для DTO — частота центра полосы  $\nu_3$  и для T<sub>2</sub>O — частоты центров полос  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , а также волновые числа максимумов Q-всплесков для полос  $\nu_2 + \nu_3$  и  $\nu_1 + \nu_3$ .

Впервые колебательные постоянные НТО, DTO и T<sub>2</sub>O были вычислены Либби [2607] при помощи изотопных соотношений (1.65) на основании колебательных и силовых постоянных  $H_2O$ , полученных Дарлинггом и Деннисоном [1263]. Однако в работе [440] на примере молекулы HDO была показана недопустимость применения соотношения (1.65) для вычисления констант ангармоничности несимметричных изотопных молекул по соответствующим постоянным симметричной молекулы. Поэтому вычисленные Либби значения констант ангармоничности НТО и DTO неверны. Колебательные постоянные T<sub>2</sub>O и частоты нормальных колебаний НТО и DTO, вычисленные Либби, неточны, так как использованные им значения постоянных  $H_2O$  [1263] устарели.

Значения колебательных постоянных  $H_2O$  были уточнены в работах [438, 437]. На основе этих постоянных Хачкурузов [439] вычислил силовые постоянные молекулы воды и частоты нормальных колебаний ее изотопных модификаций. Последние были использованы им в работе [440] для вычисления при помощи соотношения (1.65) констант ангармоничности НТО, DTO и T<sub>2</sub>O. При этом константы ангармоничности T<sub>2</sub>O вычислялись на основании значений соответствующих постоянных  $D_2O$ , а константы ангармоничности НТО и DTO — на основании значений соответствующих постоянных HDO, подобно тому как это было сделано Фридманом и Харом [1615].

Таблица 37

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных НТО, DTO и T<sub>2</sub>O в основном электронном состоянии

| Постоянная   | Молекула             |                      |                                   |
|--------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|
|              | НТО ( $\sigma = 1$ ) | DTO ( $\sigma = 1$ ) | T <sub>2</sub> O ( $\sigma = 2$ ) |
| $\omega_1$   | 2367,90              | 2359,26              | 2298,76                           |
| $\omega_2$   | 1370,17              | 1115,65              | 1015,84                           |
| $\omega_3$   | 3887,44              | 2833,00              | 2436,91                           |
| $x_{11}$     | -29,20               | -28,99               | -15,19                            |
| $x_{22}$     | -10,71               | -7,10                | -6,70                             |
| $x_{33}$     | -82,29               | -43,70               | -17,81                            |
| $x_{12}$     | -13,51               | -10,96               | -6,14                             |
| $x_{23}$     | -19,04               | -11,30               | -7,23                             |
| $x_{13}$     | -10,82               | -7,86                | -60,25                            |
| $A_e$        | 22,300               | 13,565               | 11,211                            |
| $\alpha_1^A$ | 0,149                | 0,148                | 0,142                             |
| $\alpha_2^A$ | -1,534               | -0,828               | -0,693                            |
| $\alpha_3^A$ | 1,086                | 0,420                | 0,357                             |
| $B_e$        | 6,642                | 5,762                | 4,877                             |
| $\alpha_1^B$ | 0,117                | 0,116                | 0,055                             |
| $\alpha_2^B$ | -0,125               | -0,068               | -0,049                            |
| $\alpha_3^B$ | 0,012                | 0,005                | 0,025                             |
| $C_e$        | 5,118                | 4,044                | 3,399                             |
| $\alpha_1^C$ | 0,065                | 0,064                | 0,044                             |
| $\alpha_2^C$ | 0,061                | 0,033                | 0,030                             |
| $\alpha_3^C$ | 0,088                | 0,034                | 0,032                             |

Определенные таким образом значения колебательных постоянных НТО, DTO и T<sub>2</sub>O приведены в табл. 37. Вычисленные по этим постоянным уровни колебательной энергии молекул НТО, DTO и T<sub>2</sub>O [440] находятся в хорошем согласии с результатами измерений Статса, Моргана и Гольдштейна [3831].

Бенедикт, Гайлар и Плайлер [727] на основании анализа известных спектральных данных для Н<sub>2</sub>O, НDO и D<sub>2</sub>O показали, что равновесные значения структурных параметров молекулы воды при изотопном замещении не изменяются и равны:  $r_e(\text{O} - \text{H}) = 0,9572 \pm \pm 0,0003 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{H} - \text{O} - \text{H} = 104^\circ 31' \pm 3'$ . Это позволяет вычислить моменты инерции молекул НТО, DTO и T<sub>2</sub>O и соответствующие значения вращательных постоянных, которые приведены в табл. 37.

В табл. 37 приведены также значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия НТО, DTO, T<sub>2</sub>O, вычисленных при помощи соотношения (1.66). Для НТО и DTO расчеты основывались на принятых в Справочнике значениях соответствующих постоянных НDO (см. табл. 35), а для T<sub>2</sub>O — на значениях соответствующих постоянных D<sub>2</sub>O (см. табл. 36).

**Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** В молекуле перекиси водорода, состоящей из двух групп ОН, соединенных связью О — О, имеет место заторможенное внутреннее вращение вокруг этой связи. Пенни и Сезерленд [3218] на основании квантово-механических расчетов показали, что стабильной конфигурации Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> соответствует расположение связей О — Н в двух плоскостях (*gish*-конфигурация), угол  $\phi$  между которыми близок по величине к углу О — О — Н и равен примерно

100°. Авторы работы [3218] показали также, что плоские (*цис*- и *транс*-) конфигурации молекулы  $H_2O_2$  должны быть нестабильными, причем высоты *цис*- и *транс*-барьеров  $V_c$  и  $V_t$  на кривой потенциальной энергии внутреннего вращения (см. рис. 8, кривая 1) неодинаковы ( $V_c > V_t$ ). Поэтому существуют две изомерные *гош*-конфигурации  $H_2O_2$ , переход между которыми может быть осуществлен благодаря туннельному эффекту через *транс*-барьер  $V_t$ . Этот эффект обуславливает удвоение линий в спектре  $H_2O_2$ , аналогичное инверсионному удвоению в спектре  $NH_3$ . В дальнейшем результаты спектроскопических [616, 4392, 1729, 1732, 624, 3952, 3731, 3954, 3732, 1543, 1542, 2794], рентгенографических [2669, 486] и электронографических [1739] исследований, измерений дипольного момента [2623, 2794], а также повторные теоретические расчеты [2563] подтвердили правильность вывода Пенни и Сеттерленда о форме стабильной конфигурации молекулы  $H_2O_2$  и позволили отбросить все другие предполагавшиеся формы (подробнее см. [460]).

Значения структурных параметров стабильной конфигурации  $H_2O_2$  были определены в результате электронографических [1739], рентгенографических [2669, 486] и спектроскопических [4392, 1729, 1732] исследований.

В настоящем Справочнике принимаются следующие значения структурных параметров:  $r_{O-O} = 1,49 \pm 0,01$ ,  $r_{O-H} = 0,965 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\angle O-O-H = 100 \pm 5^\circ$  и  $\varphi = 95 \pm 10^\circ$ , рекомендованные Шамбом, Сеттерфилдом и Вентворсом [460], а также Жигером и Лю [1736]. Этим параметрам соответствуют значения главных моментов инерции, приведенные в табл. 38, которые находятся в согласии со значениями вращательных постоянных, определенными в работах [4392, 1729] на основании анализа вращательной структуры инфракрасных полос  $2\nu_1 + \nu_5$  и  $\nu_1 + \nu_5$ <sup>1</sup>. В этой же таблице приведено значение  $I_{пр}$ , которое согласно Жигеру и Лю [1736] равно  $\frac{1}{4}I_A$ .

Стабильная *гош*-конфигурация молекулы  $H_2O_2$  принадлежит к точечной группе симметрии  $C_2$  и, в соответствии с этим, молекула имеет шесть невырожденных основных частот колебаний, активных как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния. Частоты симметричных колебаний класса  $A$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  соответствуют растяжению связей  $O-H$  ( $\nu_1$ ), деформации угла  $O-O-H$  ( $\nu_2$ ), растяжению связи  $O-O$  ( $\nu_3$ ) и кручению групп  $OH$  вокруг связи  $O-O$  ( $\nu_4$ ). Частоты антисимметричных колебаний  $\nu_5$  и  $\nu_6$  соответствуют растяжению связей  $O-H$  ( $\nu_5$ ) и деформации угла  $O-O-H$  ( $\nu_6$ ). Инфракрасный спектр поглощения паров перекиси водорода исследовали Бэйли и Гордон [616] (770—4000  $cm^{-1}$ ), Замуолт и Жигер [4392] (835—1340  $cm^{-1}$ ), Жигер [1729] (665—5000  $cm^{-1}$ ), Жигер и Бейн [1732, 624] (400—6650  $cm^{-1}$ ) и Чин и Жигер [1098a] (300—400  $cm^{-1}$ ). Инфракрасный

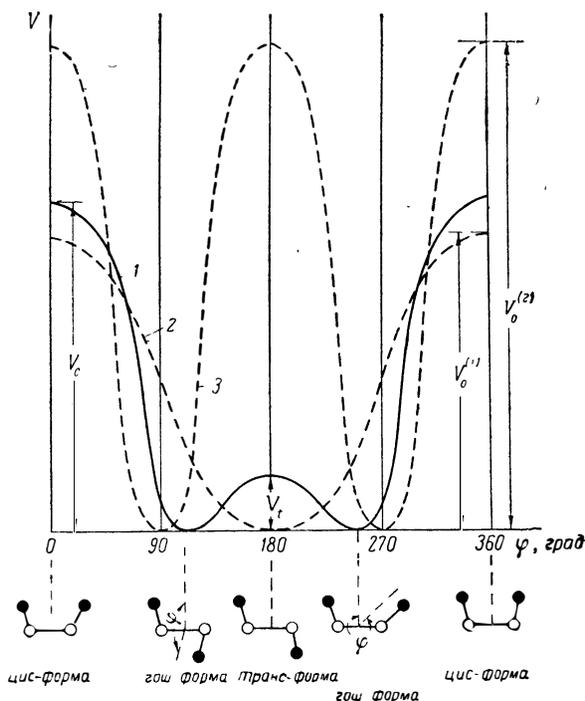


Рис. 8. Потенциальная кривая внутреннего вращения молекулы  $H_2O_2$

1 — теоретический расчет, 2 и 3 — приближенные формы косинусоидальной кривой, соответствующие  $n = 1$  и 2

<sup>1</sup> В 1960 г. было опубликовано сообщение об анализе тонкой структуры полосы  $\nu_2 + \nu_6$  в спектре  $H_2O_2$ , выполненном Олсоном [3134a]. Согласно данным Олсона,  $I_A = 0,2779 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ,  $I_B = 3,33 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$  и  $I_C = 3,21 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ , что удовлетворительно согласуется со значениями, принятыми в настоящем Справочнике (см. табл. 38).

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}_2$  и  $\text{HDO}_2$ 

| Молекула               | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$            | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $I_A$                     | $I_B$ | $I_C$ | $I_{\text{пр}}$ | $V_0$              | $\epsilon$ |
|------------------------|------------------|---------|---------|--------------------|---------|---------|---------------------------|-------|-------|-----------------|--------------------|------------|
|                        | $\text{см}^{-1}$ |         |         |                    |         |         | $10^{-30} \text{ э.см}^2$ |       |       |                 | $\text{ккал/моль}$ |            |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ | 3580             | 1320    | 880     | 314                | 3610    | 1266    | 0,2785                    | 3,40  | 3,38  | 0,0696          | 4422               | 2          |
| $\text{D}_2\text{O}_2$ | 2650             | 970     | 880     | (230) <sup>а</sup> | 2661    | 947     | 0,514                     | 3,83  | 3,79  | 0,1285          | 4422               | 2          |
| $\text{HDO}_2$         | 3595             | 1290    | 880     | (270) <sup>б</sup> | 2655    | 960     | 0,398                     | 3,59  | 3,66  | 0,0995          | 4422               | 1          |

<sup>а</sup> Оценено по соотношению  $\frac{\nu_4(\text{H}_2\text{O}_2)}{\nu_4(\text{D}_2\text{O}_2)} = 1,36$ .

<sup>б</sup> Оценено по соотношению  $\nu_4(\text{HDO}_2) = \frac{\nu_4(\text{H}_2\text{O}_2) + \nu_4(\text{D}_2\text{O}_2)}{2}$ .

спектр жидкой перекиси водорода в области  $400\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$  исследовался в работах [616, 1727, 1729, 624]. Инфракрасный спектр кристаллической и переохлажденной жидкой  $\text{H}_2\text{O}_2$  был исследован Тейлором [3952] в области  $455\text{—}4750 \text{ см}^{-1}$ . Жигер и Харви [1734] исследовали спектр кристаллической и аморфной перекиси водорода в области  $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ . Во всех работах инфракрасный спектр  $\text{H}_2\text{O}_2$  был получен на призмных спектрометрах с низкой и средней дисперсией. Исключение составляют работы [4392, 1729], в которых благодаря применению вакуумного спектрометра с 21-футовой вогнутой дифракционной решеткой удалось разрешить вращательную структуру ряда полос.

Спектр комбинационного рассеяния газообразной  $\text{H}_2\text{O}_2$  не изучался. Исследовались спектры комбинационного рассеяния жидкой перекиси водорода [3731, 3954, 3732], ее водных растворов [4079, 1258, 4082, 3954] и кристаллической перекиси водорода (см. [460], стр. 241, а также [3953, 3732]).

В микроволновой области спектр паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  был получен Масси и Бьянко [2794].

Попытка интерпретировать колебательный спектр  $\text{H}_2\text{O}_2$  на основании двухплоскостной модели молекулы, предложенной Пенни и Сезерлендом [3218], впервые была предпринята Бэйли и Гордоном [616]. Однако эти авторы располагали весьма ограниченными экспериментальными данными, и предложенное ими отнесение частот является ошибочным, на что в свое время было указано Фехером [1543]. Фехер предложил иное отнесение частот  $\text{H}_2\text{O}_2$ , используя лишь результаты исследования спектров комбинационного рассеяния жидких  $\text{H}_2\text{O}_2$  [3731] и  $\text{D}_2\text{O}_2$  [1542], а также предположив  $\nu_1 \cong \nu_5$  и  $\nu_2 \cong \nu_6$  на основании сравнения основных частот симметричных и антисимметричных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Впоследствии работами Жигера и его сотрудников [4392, 1729, 624, 1734, 1098а] значения основных частот молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  были уточнены.

В табл. 38 приведены значения основных частот колебаний  $\text{H}_2\text{O}_2$ , принятые в настоящем Справочнике. Значения основных частот симметричных колебаний ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) экспериментально не определены и приведены в табл. 38 на основании оценки, выполненной Хачкурузовым и Кокушкиным [447]. Погрешности принятых значений  $\nu_1$  и  $\nu_2$  оценены в  $\pm 20 \text{ см}^{-1}$ . Значение основной частоты  $\nu_3$  принято в соответствии с данными, полученными Тейлором и Кроссом [3954] из спектра комбинационного рассеяния жидкой перекиси водорода. Значения основных частот асимметричных колебаний  $\nu_5$  и  $\nu_6$ , приведенные в табл. 38, определены Жигером и Бэйном [1732, 624] при исследовании инфракрасного спектра паров  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Погрешности этих значений могут быть оценены в  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ . Значение частоты  $\nu_4$  крутильного колебания молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приведенное в табл. 38, получено Чином и Жигером [1098а], которые обнаружили в области  $300\text{—}400 \text{ см}^{-1}$  ( $23\text{—}33 \text{ мк}$ ) сильную инфракрасную полосу с центром при  $314 \text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $575 \text{ см}^{-1}$ , ранее ошибочно приписываемая  $\nu_4$  [1729, 1728, 1732, 1736], является ее первым обертоном.

Многие исследователи пытались установить форму кривой потенциальной энергии внутреннего вращения молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  на основании как теоретических расчетов, так и исследования спектров. Пенни и Сезерленд [3218] методом электронных пар первоначально вы-

числили для  $V_t$  и  $V_c$  значения 0,5 и 1,0 эв (11,5 и 23 ккал/моль) соответственно. В дальнейшем эти авторы [3219] провели более точный расчет, согласно которому  $V_t = 6$  и  $V_c = 10$  ккал/моль. Лассетр и Дин [2563] в результате теоретических расчетов получили значения  $V_t$  и  $V_c$  того же порядка. Лафтом расчетным путем были получены значения  $V_t = 1,8$ ,  $V_c = 6,9$  ккал/моль [2672, 2675, 2680] и  $V_t = 0,9$ ,  $V_c = 15$  ккал/моль [2679]. По величине инверсионного удвоения линий в микроволновом спектре Масси и Бьянко [2794] нашли  $V_0 = 323$  ккал/моль в предположении, что потенциальная кривая внутреннего вращения в молекуле описывается кривой вида (II.230). Масси и Харт [2795] пытались интерпретировать те же экспериментальные данные [2794], пользуясь предложенной ими асимметричной кривой  $V(\varphi)$ . Оказалось, что для одновременного определения величин  $V_c$  и  $V_t$  одних только микроволновых данных недостаточно. Поэтому Хирота [2079] наряду с данными о микроволновом спектре привлек результаты исследований колебательно-вращательных спектров [4392, 1729, 624]. Им получены значения  $V_c = 1,29$  ккал/моль и  $V_t = 0,59$  ккал/моль. Как отмечалось автором, погрешность полученного значения  $V_c$  очень высока.

Из сказанного выше очевидно, что сделать однозначный выбор значений  $V_t$  и  $V_c$  на основании имеющихся в настоящее время данных невозможно. Ввиду этого остается допустить, что потенциальная кривая внутреннего вращения молекулы  $H_2O_2$  может быть аппроксимирована простой косинусоидальной кривой вида (II.230). В этом случае определение эффективной величины высоты потенциального барьера  $V_0$  может быть выполнено на основании величины  $S_{298,15}^{\circ}(H_2O_2, \text{газ}) = 55,66 \pm 0,12$  ккал/моль·град, найденной Жигером, Лю, Дагдейлом и Моррисоном [1737, 1730] в результате калориметрических измерений. Принимая  $n = 1$  (см. кривую 2 на рис. 8), авторы [1737, 1730] нашли  $V_0 = 3,5$  ккал/моль. Жигер и Лю [1736], принимая  $n = 2$  (см. кривую 3 на рис. 8), получили  $V_0 = 4,45$  ккал/моль. Предположение о том, что  $n = 2$ , по-видимому, более оправданно, поскольку в этом случае сохраняется наличие двух минимумов на кривой потенциальной энергии. Поэтому в настоящем Справочнике принимается, что потенциальная кривая внутреннего вращения молекулы  $H_2O_2$  описывается уравнением (II.230) при  $n = 2$ . Используя приведенные в табл. 38 значения основных частот колебаний, главных моментов инерции и приведенного момента инерции молекулы  $H_2O_2$  при помощи метода Питцера и Гуинна [3259, 3255] (см. уравнения (II.236) и (II.237)), было найдено, что  $V_0 = 4422$  ккал/моль. Это значение принято в настоящем Справочнике и приведено в табл. 38.

Основным электронным состоянием молекулы  $H_2O_2$ , согласно Малликену [2989], является состояние  $^1A_1$ . Данных о возбужденных электронных состояниях  $H_2O_2$  не имеется. Известно лишь, что в области 3750—1850 Å наблюдается непрерывное поглощение, однако оно не было отождествлено с какими-либо возбужденными состояниями  $H_2O_2$ . Обзор исследований ультрафиолетового спектра  $H_2O_2$  выполнен Шамбом, Сеттерфилдом и Вентворсом [460].

**$D_2O_2$ .** Молекула перекиси дейтерия  $D_2O_2$ , аналогичная по своему строению молекуле  $H_2O_2$ , принадлежит к той же точечной группе симметрии  $C_2$  и имеет также шесть основных частот колебаний. Подобно  $H_2O_2$ , для молекулы  $D_2O_2$  характерно внутреннее вращение групп OD вокруг связи O—O.

Инфракрасный спектр поглощения паров  $D_2O_2$  изучен Бейном и Жигером [1732, 624] в области от 400 до 5000  $cm^{-1}$ . Этими авторами были определены основные частоты колебаний  $\nu_2$  (ненадежно),  $\nu_5$  и  $\nu_6$ , а также составные частоты  $\nu_2 + \nu_6$  и  $\nu_1 + \nu_5$ . Для полосы  $\nu_5$  им удалось исследовать вращательную структуру.

Инфракрасный спектр поглощения жидкой и твердой перекиси дейтерия исследовали Тейлор [3952] и Бейн и Жигер [624]. Эти исследования позволили определить основные частоты  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ , а также ряд составных частот.

Спектр комбинационного рассеяния жидкой перекиси дейтерия изучали Фехер [1542], Тейлор [3953] (см. также [460], стр. 256) и Тейлор и Кросс [3954]. Эти исследования позволили определить основные частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$   $D_2O_2$  в жидком состоянии. Спектр комбинационного рассеяния паров перекиси дейтерия не был получен.

Микроволновой спектр  $D_2O_2$  был получен Масси и Бьянко [2794] в области от 0,3 до 1,333  $cm^{-1}$ . Однако удовлетворительная интерпретация наблюдавшихся линий этими авторами не была дана.

Значения принятых в настоящем Справочнике основных частот колебаний молекулы  $D_2O_2$  приведены в табл. 38. Приведенные в ней значения частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  получены Хачкурузовым и Кокушкиным [447] в результате анализа имеющихся данных о спектрах парообразной и жидкой перекиси водорода и дейтерия. Погрешности приведенных в табл. 38 значений частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  молекулы  $D_2O_2$  в работе [447] оцениваются в  $\pm 20 \text{ см}^{-1}$ . Частота колебания  $\nu_3$  молекулы  $D_2O_2$ , связанная с растяжением связи O—O, известна по инфракрасным спектрам [624, 3952] и спектрам комбинационного рассеяния [3954, 1543] твердой и жидкой перекиси дейтерия. Во всех этих исследованиях для  $\nu_3$  было найдено значение, равное  $880 \text{ см}^{-1}$ , как и в случае  $H_2O_2$ . Учитывая малую зависимость частоты  $\nu_3$  молекулы  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$  от агрегатного состояния, в табл. 38 принято одинаковое для  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$  значение этой частоты. Погрешность приведенного значения частоты  $\nu_3$  молекулы  $D_2O_2$  может быть оценена в  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ . Для частот  $\nu_5$  и  $\nu_6$  молекулы  $D_2O_2$  в табл. 38 приняты значения, полученные Бейном и Жигером [624] в результате исследования инфракрасного спектра паров перекиси водорода. Погрешности значений частот  $\nu_5$  и  $\nu_6$ , приведенных в табл. 38, могут быть оценены соответственно в  $\pm 5$  и  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

Значение частоты крутильного колебания  $\nu_4$  молекулы  $D_2O_2$  не установлено. Приводимые в литературе значения  $\nu_4 = 538 \text{ см}^{-1}$  [3952] и  $480 \text{ см}^{-1}$  [1736], по-видимому, соответствуют обортону  $2\nu_4$ , так как в работе [1098a] для частоты  $\nu_4$  молекулы  $H_2O_2$  было найдено значение  $314 \text{ см}^{-1}$ . Принятое в табл. 38 для  $D_2O_2$  значение  $\nu_4 = 230 \text{ см}^{-1}$  оценено авторами Справочника на основании эмпирических закономерностей, полученных Хачкурузовым и Кокушкиным [447], для частот колебаний молекул  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ .

Кривая потенциальной энергии внутреннего вращения групп OD в молекуле  $D_2O_2$  имеет форму, аналогичную форме кривой потенциальной энергии внутреннего вращения групп OH в молекуле  $H_2O_2$  (см. рис. 8). Несомненно, что она не является простой синусоидальной кривой, а имеет два максимума, соответствующих неустойчивым плоским *транс*- и *цис*-формам молекулы  $D_2O_2$ , причем  $V_c > V_t$ , как и для  $H_2O_2$ . Значения величин  $V_c$  и  $V_t$  молекулы  $D_2O_2$ , по-видимому, близки к значениям соответствующих величин молекулы  $H_2O_2$ .

В настоящем Справочнике для  $D_2O_2$  принимается (как и для  $H_2O_2$ ), что потенциальная кривая внутреннего вращения может быть аппроксимирована простой косинусоидальной функцией с двумя минимумами. По аналогии с  $H_2O_2$  в Справочнике принимается также, что  $V_0 = 4422 \text{ кал/моль}$  (см. табл. 38). Экспериментальные данные о структуре молекулы  $D_2O_2$  отсутствуют. В настоящем Справочнике для структурных параметров  $D_2O$  приняты те же значения, что и для  $H_2O_2$ :  $r_{O-O} = 1,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $r_{O-D} = 0,965 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $\angle O-O-D = 100 \pm 5^\circ$ ;  $\varphi = 95 \pm 10^\circ$ . Эти величины использованы для вычисления моментов инерции молекулы  $D_2O_2$ , приведенных в табл. 38. Такие же значения структурных параметров и моментов инерции молекулы  $D_2O_2$  приняты Шамбом, Сеттерфилдом и Вентворсом [460], а также Жигером и Лю [1736]. Величина  $I_{пр}$  (см. табл. 38), так же как в случае  $H_2O_2$ , принимается равной  $1/4 I_A$ .

**$HDO_2$ .** Молекула  $HDO_2$  аналогична по своему строению молекулам  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ , но, в отличие от них, обладает более низкой симметрией ввиду наличия в ней двух различных изотопов водорода. Как  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ , молекула  $HDO_2$  имеет шесть основных частот.

Спектры молекулы  $HDO_2$  наблюдали Фехер [1542] и Бейн и Жигер [624]. Фехер [1542] получил спектр комбинационного рассеяния жидкой смеси  $H_2O_2$ ,  $D_2O_2$  и  $HDO_2$  с содержанием соответствующих компонентов в отношении 1 : 1 : 2. В результате анализа полученного спектра Фехер предложил следующие значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) для основных частот  $HDO_2$ :  $\nu_1 = 3407$ ,  $\nu_2 = 1406$ ,  $\nu_3 = 877$ ,  $\nu_5 = 2510$ ,  $\nu_6 = 1009$ . Сравнение колебательных спектров  $H_2O_2$ ,  $HDO_2$  и  $D_2O_2$  привело Фехера к выводу, что спектр  $HDO_2$  аддитивно складывается из спектров  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ . Бейн и Жигер [624] исследовали инфракрасный спектр раствора смеси  $H_2O_2$ ,  $D_2O_2$  и  $HDO_2$  в  $CCl_4$ , содержащей  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $HDO$ . Для молекулы  $HDO_2$  они нашли, что значения двух частот:  $\nu_1 = 3554$  и  $\nu_5 = 2628 \text{ см}^{-1}$  совпадают соответственно с частотами колебаний молекул  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ . Кроме того, Бейн и Жигер нашли, что частота валентного колебания молекулы  $HDO$ , связанная с растяжением связи O—H, равна среднему арифметическому частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы  $H_2O$ , а частота валентного колебания  $HDO$ , связанная с растяжением связи O—D, равна среднему арифметическому частот

$\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы  $D_2O$ . Это дало повод Бейну и Жигеру высказать предположение, что аналогичные соотношения должны быть также между соответствующими частотами молекул  $H_2O_2$ ,  $HDO_2$  и  $D_2O_2$ . Следует отметить, что при изучении инфракрасного спектра паров  $D_2O_2$  Бейн и Жигер [624] обнаружили полосу с центром при  $981\text{ см}^{-1}$ , которую они приписали частоте  $\nu_6$  молекулы  $HDO_2$ .

Жигер и Лю [1736] при вычислении термодинамических функций газообразной  $HDO_2$  принимали для молекулы  $HDO_2$  следующие значения основных частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 3610$ ,  $\nu_2 = 1310$ ,  $\nu_3 = 880$ ,  $\nu_4 = 450$ ,  $\nu_5 = 2660$ ,  $\nu_6 = 980$ . Приведенные значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  получены Жигером и Лю как средние арифметические соответствующих частот симметричных и антисимметричных колебаний молекул  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ . Для частоты  $\nu_3$ , связанной с растяжением связи  $O-O$ , Жигер и Лю приняли то же значение, что и для  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ , а для частоты  $\nu_6$  — значение, приписанное этой частоте Бейном и Жигером [624] при изучении инфракрасного спектра паров  $D_2O_2$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $HDO_2$  приведены в табл. 38. Эти значения получены на основании тех же соображений, что и в работе [1736], в соответствии с принятыми значениями основных частот молекул  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$ . В отличие от работы [1736] для частоты  $\nu_6$  молекулы  $HDO_2$  принято среднее арифметическое значение частот  $\nu_2$  и  $\nu_6$  молекулы  $D_2O_2$ .

Величина потенциального барьера внутреннего вращения  $HDO_2$ , так же как для  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$  принята равной  $V_0 = 4422\text{ кал/моль}$ .

Для структурных параметров молекулы  $HDO$  в настоящем Справочнике приняты те же значения, что и для молекул  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$  (см. стр. 207 и 210). Соответствующие им значения главных моментов инерции и приведенного момента инерции ( $I_{пр} = 1/4 I_A$ ) молекулы  $HDO_2$  приведены в табл. 38.

**$HO_2$ .** Прямое экспериментальное доказательство существования радикала  $HO_2$  впервые было получено Робертсоном [3452, 346] и Фонером и Хадсоном [1574], которые выполнили масс-спектрометрические исследования диссоциативной ионизации  $H_2O_2$  методом электронного удара<sup>1</sup>. Были предприняты также попытки получить спектр радикала  $HO_2$  (см. [1740, 1731, 405, 1069]). Однако ни одна из них не может быть признана успешной. Одно время предполагалось [1740, 1731], что полоса при  $1305\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшаяся в спектре поглощения конденсированных продуктов диссоциации  $H_2O$  и  $D_2O$ , принадлежит радикалу  $HO_2$ . Однако в дальнейшем Жигер и Харви [1733] показали, что эта полоса принадлежит окислам азота, образующимся при диссоциации паров воды в электрическом разряде<sup>2</sup>.

В настоящем Справочнике в соответствии с работой Уолша [4141] принимается, что радикал  $HO_2$  в основном электронном состоянии имеет нелинейное строение. Вывод о нелинейной структуре  $HO_2$  был сделан Уолшем [4141] на основании систематического изучения корреляции между числом валентных электронов в многоатомных молекулах и их геометрической структурой. Согласно Уолшу, угол между связями в  $HO_2$  должен быть меньше, чем в  $HNO$ <sup>3</sup>. В результате исследования электронного спектра  $HNO$  угол между направлением связей в этой молекуле был найден равным  $\sim 109^\circ$  (см. стр. 373). С другой стороны,

<sup>1</sup> Предположение о существовании радикала  $HO_2$  было высказано Бахом [86]. В дальнейшем оно было вновь выдвинуто Хабером [1916] для объяснения механизма реакции между водородом и кислородом и использовалось многими авторами при изучении кинетики газовых реакций (см. например [240, 304, 244]). Попытки найти доказательства существования радикала  $HO_2$  предпринимались многими исследователями. Обзор предлаженных доказательств существования радикала  $HO_2$ , опирающихся на анализ результатов химических исследований и на результаты теоретических расчетов, имеется в работе Минкоффа [2924]. В этой работе им было дано теоретическое доказательство стабильности радикала  $HO_2$ , основанное на применении полуэмпирического метода Глестона, Лейдлера и Эйринга [154] для изучения взаимодействия между атомом  $H$  и молекулой  $O_2$ . В работе [2924] была также предпринята попытка оценить основные частоты колебаний и значения структурных параметров линейной модели радикала  $HO_2$ . В то же время Минкоффом было отмечено, что более основательно предположение о нелинейном строении радикала  $HO_2$ .

<sup>2</sup> Тагиров [405] сообщил о наблюдении им в инфракрасном спектре водородного пламени полосы с максимумом, соответствующим частоте  $1305\text{ см}^{-1}$ , которую он приписал радикалу  $HO_2$ . Однако в дальнейшем это предположение не было подтверждено. Следует отметить, что Кашион и Полани [1069], исследовавшие инфракрасный спектр хемиллюминесценции реакции  $H + O_2$ , этой полосы не наблюдали.

<sup>3</sup> В отношении угла в радикале  $HNO$  Уолшем [4141] было предсказано, что он должен быть меньше, чем угол между связями в радикале  $HCO$ ; это было подтверждено впоследствии, когда были получены и проанализированы спектры радикалов  $HNO$  и  $HCO$  (см. стр. 373 и 459).

угол между связями в радикале  $\text{HO}_2$  должен быть не меньше угла между связями в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Поэтому в настоящем Справочнике принимается, что  $\angle \text{O} - \text{O} - \text{H}$  в радикале  $\text{HO}_2$  равен  $110 \pm 10^\circ$ . В отношении длин связей  $\text{O} - \text{O}$  и  $\text{O} - \text{H}$  предполагается, что они имеют такие же значения, что и в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $r_{\text{O}-\text{O}} = 1,49$ ;  $r_{\text{O}-\text{H}} = 0,97 \text{ \AA}$  (см. стр. 207). Погрешность принятых значений длин связей  $\text{O} - \text{O}$  и  $\text{O} - \text{H}$  оценивается в  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,05 \text{ \AA}$  соответственно. На основании этих структурных параметров  $\text{HO}_2$  вычислено произведение главных моментов инерции, приведенное в табл. 39.

Таблица 39

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{HO}_2$  в основном электронном состоянии

| $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_{A'B'C}$                               | $\sigma$ |
|------------------|---------|---------|---|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |         |         | $10^{-117} \text{ э}^2 \cdot \text{см}^6$ |          |
| 3600             | 1300    | 900     | 1,3                                       | 1        |

Частоты основных колебаний  $\text{HO}_2$ , приведенные в табл. 39 и применяемые в Справочнике, рассчитаны по уравнениям (П4.27), принимая силовые постоянные  $\text{HO}_2$  равными соответствующим силовым постоянным молекулы перекиси водорода, найденным в работах Жигера и Бейна [1732] и Хирота [2079]. Возможная погрешность вычисленных таким образом частот колебаний  $\text{HO}_2$  может составлять 10—15%.

Энергия перехода радикала  $\text{HO}_2$  из основного электронного состояния в первое возбужденное электронное состояние на основании кинетических данных, полученных Берджесом и Роббом [1022], оценивается в  $14\,250 \text{ см}^{-1}$ .

**ОН.** Основным электронным состоянием молекулы гидроксила является обращенное  $^2\Pi$ -состояние. Известны также три возбужденных электронных состояния ОН:  $A^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+$  и  $C^2\Sigma^+$ . В спектре ОН исследованы три системы полос:  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ ,  $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  и  $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ , расположенные в видимой и ультрафиолетовой областях.

Полосы системы  $A^2\Sigma^+ \rightleftharpoons X^2\Pi_i$  исследовались неоднократно. Из наиболее детальных исследований этой системы следует отметить работы Джонстона Даусона и Уокера [2277, 1277], Танака с сотрудниками [3923—3925], а также Дике и Кроссуайта [1340].

На основании анализа работ, опубликованных до 1950 г., в справочнике [649] для основного электронного состояния ОН рекомендованы постоянные, найденные Танака и Коана [3924] а в монографии Герцберга [2020] — постоянные, найденные Дике и Кроссуайтом [1340]. Однако ввиду того, что в указанных работах полосы системы  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  наблюдались только для значений  $v'' \leq 3$ , эти постоянные недостаточно точно описывают более высокие уровни колебательной энергии.

Более надежные значения молекулярных постоянных ОН в основном электронном состоянии могут быть получены из анализа колебательно-вращательного спектра, расположенного в области от 2440 до  $14\,300 \text{ см}^{-1}$ . Исследование этого спектра было начато в 1950 г. Мейнелом [2838—2841], наблюдавшим в спектре ночного неба полосы 4—0, 5—1, 6—2, 7—3, 7—2, 8—3, 9—4 на приборе с дисперсией  $50 \text{ \AA/мм}$ . Кабанн, Ж. Дафи и М. Дафи [1040, 1411], а также Джонс и Гаш [2290] тоже наблюдали в спектре ночного неба ряд полос ОН. Чеймберлин и Оливер [1085] получили те же полосы в спектре северного сияния на приборе с дисперсией  $138 \text{ \AA/мм}$ . Измерения колебательно-вращательного спектра ОН в области  $11\,110 - 14\,300 \text{ см}^{-1}$  были проведены также в лабораторных условиях с использованием пламен кислорода с ацетиленом и кислорода с водородом. Так Эрман и Хорнбек [2125—2127, 2005] исследовали полосы 4—0, 5—1 и 6—2, Дежарден, Жанен и Перон [1291, 1294—1296, 3232] — полосы 4—0, 5—1, 6—2, Бенедикт, Плайлер и Хамфрис [736—738], а также Рогге, Яргер и Дикки [3473a] — полосы 2—0, 3—1 и 4—2, Аллен, Блейн и Плайлер [501] — полосы 3—2, 2—1, 1—0. Во всех этих работах проводился анализ вращательной структуры полос ОН.

Энергии (в  $\text{см}^{-1}$ ) колебательных уровней  $G_0(v)$  молекулы ОН в состоянии  $X^2\Pi_i$ 

| $v$              | Экспериментальные<br>данные | Расчет по постоянным |                     |                     |                     |                      |
|------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
|                  |                             | [1340] <sup>a</sup>  | [3924] <sup>b</sup> | [2005] <sup>в</sup> | [1086] <sup>г</sup> | табл. 41             |
| 1                | 3569,63 [1340]              | 3569,6               | 3568,41             | 3569,63             | 3569,63             | 3569,63              |
| 2                | 6973,58 [1340]              | 6973,6               | 6971,52             | 6973,51             | 6973,57             | 6973,57              |
| 3                | 10215,83 [2005]             | 10211,9              | 10203,33            | 10213,76            | 10213,82            | 10213,83             |
| 4                | 13291,50 [2005]             | 13284,6              | 13257,84            | 13291,48            | 13291,54            | 13291,62             |
| 5                | 16206,74 [2005]             | 16191,7              | 16129,05            | 16206,61            | 16206,74            | 16206,97             |
| 6                | 18958,17 [2005]             | 18933,2              | 18810,96            | 18958,07            | 18958,18            | 18958,71             |
| 7                | —                           | 21509,1              | 21297,57            | 21543,63            | 21543,12            | 21544,02             |
| 8                | 23957,5 [1086]              | 23919,4              | 23582,88            | 23960,02            | 23957,16            | 23958,11             |
| 9                | 26193,9 [1086]              | 26164,0              | 25660,89            | 26202,83            | 26194,00            | 26194,00             |
| $v_{\text{max}}$ | $35450 \pm 100$             | 40277,6              | 34102,1             | 36815,1             | 36181,3             | $35450,2^{\text{д}}$ |

$$^a G_0(v) = 3652,4 v - 82,8 v^2; v_{\text{max}} = 22.$$

$$^b G_0(v) = 3649,06 v - 79,65 v^2 - 1,00 v^3; v_{\text{max}} = 17.$$

$$^в G_0(v) = 3653,22 v - 84,47 v^2 + 0,63 v^3 - 0,05 v^4; v_{\text{max}} = 18.$$

$$^г G_0(v) = 3653,33 v - 84,182 v^2 + 0,5022 v^3 - 0,02083 v^4 - 0,001637 v^5; v_{\text{max}} = 17.$$

$$^д v_{\text{max}} = 17.$$

Чеймберлин и Рослер [1086] наблюдали колебательно-вращательный спектр ОН в свечении ночного неба на приборе, позволившем определить волновые числа полос с точностью  $0,1\text{--}0,3 \text{ см}^{-1}$ . При этом были получены полосы 5—1 и 6—2, которые раньше наблюдались в спектрах пламен, а также полосы 8—3 и 9—4, не наблюдавшиеся в спектрах пламен. Чеймберлин и Рослер установили идентичность обоих спектров и определили точные значения уровней колебательной энергии с  $v = 8$  и 9.

Мак-Кинли с сотрудниками [1077, 2719], Краус [2479] и Гарвин, Бройда и Костковский [16556] наблюдали ряд полос ОН в инфракрасном спектре излучения, сопровождающего реакцию  $\text{H} + \text{O}_3$ . В частности, Краус в этих условиях впервые получил полосу 10—5.

В табл. 40 приведены экспериментальные значения уровней колебательной энергии ОН в основном электронном состоянии, рекомендованные Чеймберлином и Рослером [1086] на основании результатов собственных исследований, результатов исследований Эрман и Хорнбека [2005] и результатов анализа системы полос  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ , полученных Дике и Кроссуайтом [1340]<sup>1</sup>.

На основании экспериментальных данных рядом авторов были определены значения колебательных постоянных ОН в уравнениях для  $G_0(v)$  третьей, четвертой и пятой степени относительно  $v$ . В табл. 40, наряду с наиболее точными значениями уровней колебательной энергии ОН, найденными экспериментально, приведены значения соответствующих уровней, вычисленные по уравнениям, предложенным в работах [1340, 3924, 2005, 1086].

<sup>1</sup> После того как был произведен выбор молекулярных постоянных основного электронного состояния ОН и выполнен расчет термодинамических функций, были опубликованы работы Блэкуэлла, Ингема и Рандла [8346] и Уоллеса [41326], в которых при исследовании инфракрасного спектра послесвечения ночного неба были найдены значения  $B_v$  и  $G_0(v)$  для  $v = 7, 8$  и 9. Принятые значения  $G_0(v)$ , приведенные в табл. 40, согласуются с величинами, полученными в работах [8346, 41326], в пределах экспериментальных погрешностей.

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 40, следует, что по точности описания экспериментальных данных лучшим является уравнение пятой степени, полученное Чеймберлином и Рослером [1086]. Однако даже это уравнение, по-видимому, не достаточно точно описывает уровни колебательной энергии ОН вблизи диссоциационного предела, так как экстраполяция колебательных уровней по уравнению Чеймберлина — Рослера приводит к их схождению при  $36\,188\text{ см}^{-1}$ , тогда как экспериментальное значение энергии диссоциации ОН равно  $35\,450 \pm 100\text{ см}^{-1}$ .

В связи с тем, что диссоциационный предел ОН, вычисленный по уравнению предложенному Чеймберлином и Рослером [1086], отличается от истинного на  $730\text{ см}^{-1}$ , при подготовке Справочника в это уравнение было добавлено еще два члена, пропорциональных  $v^6$  и  $v^7$ . Такое уравнение, практически не изменяя энергию уровней с  $v \leq 9$ , приводит к правильному значению энергии диссоциации ОН при  $v_{\max} = 17$ .

В последней колонке табл. 40 приведены значения  $G_0(v)$ , вычисленные по новому уравнению, принятому в настоящем Справочнике.

Вращательные постоянные ОН в состоянии  $X^2\Pi_i$  были определены только для колебательных состояний, соответствующих  $v \leq 6$ , поскольку полосы, связанные с более высокими колебательными состояниями, были получены на приборах с низкой дисперсией, что не позволило полностью разрешить вращательную структуру. Значения вращательных постоянных, вычисленные различными авторами (Танака с сотрудниками [3923—3925] Дике и Кроссуайт [1340], Эрман и Хорнбек [2125—2127, 2005], Дежарден, Жанен и Перон [1291—1296, 3232]), близки между собой. В частности, расхождения в значениях  $B_e$  не превышают  $0.01\text{—}0.02\text{ см}^{-1}$ . В Справочнике принимаются значения постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $A$ , найденные Эрман и Хорнбеком [2005], и значения постоянных  $D_e$  и  $\beta_1$ , определенные Дике и Кроссуайтом [1340]. Значения  $D_v$ , найденные в работе Эрман и Хорнбека [2005], удовлетворительно описываются принятыми значениями постоянных  $D_e$  и  $\beta_1$ . Все вращательные постоянные вычислены на основании анализа полос ОН по формуле Хилла и Ван-Флека [уравнение (I.25)], поскольку спин-орбитальная связь в основном электронном состоянии ОН относится к типу, промежуточному между случаями Гунда  $a$  и  $b$ .

В работах, посвященных изучению микроволнового спектра ОН (см., например, [1391—1393] и др.), исследовалась главным образом сверхтонкая структура линий вращательных переходов. Следует отметить, что Дусманис, Сандерс и Таунс [1393] нашли для  $O^{16}H$  величину  $A/B = -7,444 \pm 0,017$ , тогда как на основании анализа вращательной структуры полос системы  $A^2\Sigma - X^2\Pi$  получено значение  $A/B = -7,404$ . Это различие обусловлено тем обстоятельством, что при анализе вращательной структуры ультрафиолетовых полос ОН было получено эффективное значение этого отношения, включающее учет влияния центростремительного растяжения молекулы.

Первое возбужденное электронное состояние  $A^2\Sigma^+$  молекулы ОН исследовалось в работах [2277, 1277, 3923, 3924, 3925, 1340] на основании анализа системы полос  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ . Однако при изучении системы полос  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  удалось наблюдать переходы только лишь с четырех первых колебательных уровней  $A^2\Sigma^+$ -состояния ( $v' \leq 3$ ). В работах Барроу [645, 646, 652] было показано, что система полос в области  $4200\text{—}6000\text{ А}$ , ранее исследовавшаяся Шулером с сотрудниками [3657, 3654, 3656], Бенуа [748, 749] и Личем [2576], принадлежит радикалу ОН и обусловлена переходом между ранее неизвестным электронным состоянием  $B^2\Sigma^+$  и электронным состоянием  $A^2\Sigma^+$ . Выполненный в работах [645, 646, 652] тщательный анализ показал, что полосы системы  $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  связаны с колебательными уровнями  $5 \leq v' \leq 9$  состояния  $A^2\Sigma^+$ . Полученные в этих работах данные для колебательных уровней  $5 \leq v' \leq 9$ , основанные на анализе системы полос  $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ , дополненные данными Шулера и Михеля [3653] для  $v' = 4$  из той же системы полос и данными Дике и Кроссуайта [1340] для уровней  $0 \leq v' \leq 3$  состояния  $A^2\Sigma^+$ , найденных при анализе системы  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ , позволили Барроу [645] вычислить с высокой точностью колебательные и вращательные постоянные ОН в  $A^2\Sigma^+$ -состоянии<sup>1</sup>. Для аппроксимации уровней колебательной энергии ОН в  $A^2\Sigma^+$ -состоянии Барроу [645] применил уравнения четвертой и пятой степени. Наиболее точное описание экспериментальных значений уровней вплоть до диссоциационного

<sup>1</sup> В работах [2874, 1997a] также были найдены вращательные постоянные ОН в состоянии  $A^2\Sigma^+$  для  $v' = 6 - 9$ , согласующиеся со значениями, вычисленными Барроу [645].

предела ( $v_{\max} = 10$ ) Барроу получил при помощи уравнения пятой степени. Соответствующие этому уравнению значения колебательных постоянных ОН в  $A^2\Sigma^+$ -состоянии приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 41. Приведенные в табл. 41 значения вращательных постоянных ОН в  $A^2\Sigma^+$ -состоянии также были вычислены Барроу [645].

Уровни колебательной энергии ОН в  $B^2\Sigma$ -состоянии сходятся к диссоциационному пределу уже при  $v = 2$  так как согласно [645], кривая потенциальной энергии ОН в этом состоянии имеет весьма пологий минимум. Молекулярные постоянные ОН в  $B^2\Sigma$ -состоянии, вычисленные Барроу [645] на основании результатов анализа системы полос  $B^2\Sigma - A^2\Sigma$ , приведены в табл. 41.

Таблица 41

Принятые значения молекулярных постоянных ОН

| Состояние     | $T_e$            | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | $\omega_e z_e$ | $\omega_e t_e$         | $B_e$  | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $D_e \cdot 10^3$  | $r_e$  |
|---------------|------------------|------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|--------|------------|------------|-------------------|--------|
|               | см <sup>-1</sup> |            |                |                |                |                        |        |            |            |                   | Å      |
| $X^2\Pi_i$    | 0 <sup>a</sup>   | 3737,90    | 84,965         | 0,5397         | 0,01659        | -0,001759 <sup>б</sup> | 18,867 | 0,708      | 0,00207    | 1,87 <sup>в</sup> | 0,9707 |
| $A^2\Sigma^+$ | 32683,2          | 3178,86    | 92,917         | -1,7915        | -0,32362       | -0,03585               | 17,358 | 0,7868     | -0,016     | 2,04 <sup>г</sup> | 1,012  |
| $B^2\Sigma^+$ | 69775            | 939,95     | 105,04         | -21,5          | —              | —                      | 5,54   | 0,653      | -0,16      | —                 | 1,791  |
| $C^2\Sigma^+$ | 90105            | 2339       | 32             | —              | —              | —                      | 4,207  | 0,167      | —          | —                 | 2,056  |

<sup>a</sup>  $A_0 = -139,7$  см<sup>-1</sup>.

<sup>б</sup>  $\omega_e s_e = -4,732 \cdot 10^{-5}$ ;  $\omega_e'' e = -3,786 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>в</sup>  $\beta_1 = -3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>г</sup> Приведено значение  $D_0$ .

Состояние  $C^2\Sigma^+$  является самым высоким электронным состоянием ОН из обнаруженных экспериментально. Оно было идентифицировано Михелем [2871], который предположил, что гидроксил в этом состоянии диссоциирует на  $O(^2P) + H(^1S)$ . Подобная интерпретация позволила решить вопрос об отнесении полос, которые ранее наблюдали Бенуа [749], а также Шулер и Михель [3653] в области 2300—2500 Å. Анализ этих полос [2871] показал, что они являются полосами 0—7, 0—8, 1—6, 1—7 системы  $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ .

Молекулярные постоянные ОН в  $C^2\Sigma^+$ -состоянии, вычисленные Михелем [2871], приведены в табл. 41.

**ОД.** В спектре дейтероксила изучены две системы полос:  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$  и  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$ , расположенные соответственно в интервалах длин волн от 2500 до 3600 Å и от 4200 до 6000 Å. Результаты первых исследований системы полос  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$  [2276, 2268, 3695, 3151] не могли быть использованы для определения молекулярных постоянных ОД, вследствие того, что структура полос была плохо разрешена. В дальнейшем система полос  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  исследовалась на приборах с большой дисперсией в работах Ишака [2185—2190], Састри и Рао [3395, 3396, 3585—3591], Нараяна [3022] и Оура [3154—3156]. В работах этих авторов была изучена тонкая структура 12 полос (0—0, 0—1, 1—0, 1—1, 2—0, 3—0, 3—1, 2—1, 1—2, 2—2, 3—2, 3—3) и определены значения молекулярных постоянных ОД в  $X^2\Pi_i$ - и  $A^2\Sigma^+$ -состояниях.

Колебательные постоянные ОД в  $X^2\Pi_i$ - и  $A^2\Sigma^+$ -состояниях вычисляли Састри и Рао [3591]<sup>1</sup> и Оура [3154, 3155]<sup>2</sup> по нулевым линиям полос системы  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ , соответствующих  $v' \leq 3$  и  $v'' \leq 2$ . Однако полученные этими авторами значения колебательных постоянных ОД не могли претендовать на большую точность вследствие того, что они были найдены на основании переходов между нижними колебательными уровнями, которые были определены с точностью до нескольких обратных сантиметров.

<sup>1</sup> Согласно [3591],  $\omega_e' = 2319,9$ ,  $\omega_e' x_e' = 52,0$ ,  $\omega_e'' = 2720,9$ ,  $\omega_e'' x_e'' = 44,2$  см<sup>-1</sup>.

<sup>2</sup> Согласно [3154, 3155],  $\omega_e' = 2313,50$ ,  $\omega_e' x_e' = 49,18$ ,  $\omega_e' y_e' = -0,373$ ,  $\omega_e'' = 2716,13$ ,  $\omega_e'' x_e'' = 42,15$ ,  $\omega_e'' y_e'' = -0,386$  см<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что колебательные постоянные OD в  $A^2\Sigma$ -состоянии, найденные в работах [3591, 3154, 3155] на основании анализа полос системы  $A^2\Sigma-X^2\Pi_i$  существенно отличаются от значений соответствующих постоянных, найденных Барроу [645] на основании анализа большого числа полос системы  $B^2\Sigma-A^2\Sigma$ . Это позволяет предполагать, что колебательные постоянные OD в  $X^2\Pi$ -состоянии, найденные в работах [3591, 3154, 3155], неточны. Кроме того, эти колебательные постоянные не позволяют удовлетворительно экстраполировать высокие уровни колебательной энергии, так как вычисленные по ним уровни сходятся вдали от диссоциационного предела OD.

Поэтому в настоящем Справочнике колебательные постоянные OD в основном электронном состоянии определены при помощи соотношений (1.43) по колебательным постоянным  $X^2\Pi_i$ -состояния  $OH^1$ , приведенным в табл. 41 (см. табл. 42). Вычисленное по этим колебательным постоянным предельное значение колебательной энергии OD совпадает с экспериментальным значением энергии диссоциации OD, в пределах погрешности ее определения.

Значения вращательных постоянных OD для ряда колебательных состояний  $X^2\Pi_i$ - и  $A^2\Sigma^+$ -электронных состояний определялись при исследовании тонкой структуры полос системы  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ . На основании данных, полученных в работах [2268, 2186, 2189, 2190, 3591, 3585—3590, 3156], Герцберг [2020] вычислил постоянные  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $D_0$  для  $X^2\Pi_i$ - и  $A^2\Sigma^+$ -состояний OD. Весьма близкие значения соответствующих постоянных были найдены в работах Оура [3154, 3155]. При вычислении вращательных постоянных OD при помощи соотношений (1.43) по вращательным постоянным  $OH^1$  также получают значения, близкие к найденным Герцбергом.

Следует заметить, что вращательные постоянные  $A^2\Sigma$ -состояния OD, определенные по полосам системы  $A^2\Sigma - X^2\Pi$  [2020], мало отличаются от значений, найденных в работе [645] по полосам системы  $B^2\Sigma-A^2\Sigma$ . Поэтому для  $X^2\Pi_i$ -состояния OD в настоящем Справочнике приняты значения вращательных постоянных, вычисленные Герцбергом [2020]. Сравнение значений вращательных постоянных  $X^2\Pi_i$ -состояния OD, вычисленных по разным данным, позволяет оценить погрешность принятого значения  $B_e$  в  $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$  и  $\alpha_1$  — в  $\pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ .

Для постоянной связи орбитального и спинового моментов количества движения  $A$  в  $X^2\Pi_i$ -состоянии OD в работах [2186, 2189, 3586, 3587] были получены значения от  $-139,1$  до  $-140,0 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее точное значение  $A = -139,6 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$  было найдено Ишаком [2189] в результате анализа структуры полосы 1—1, полученной на приборе с дисперсией  $1,3 \text{ \AA/мм}$ . Это же значение постоянной  $A$  было получено Састри [3586] при анализе тонкой структуры полосы 3—0. Исследование сверхтонкой структуры чисто вращательных переходов OD по микроволновому спектру, выполненное Дусманисом, Сандерсом и Таунсом [1393], показало, что значение  $A = -139,6 \text{ см}^{-1}$ , определенное на основании анализа тонкой структуры полос системы  $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$ , является эффективным значением этой постоянной, учитывающим влияние центробежного растяжения молекулы. Собственное значение постоянной  $A$  для OD, согласно исследованиям [1393], равно  $-137,7 \text{ см}^{-1}$ . В настоящем Справочнике для  $X^2\Pi_i$ -состояния OD принимается эффективное значение постоянной  $A$ , найденное в работах [2189, 3586].

Барроу и Дауни [652] показали, что система полос в области длин волн от 4200 до 6000  $\text{\AA}$ , наблюдавшаяся Шулером с сотрудниками [3657, 3654, 3656] и Бенуа [749] в спектре разряда через пары воды, обусловлена переходом  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$  в радикалах OH и OD. Молекулярные постоянные  $A^2\Sigma^+$ - и  $B^2\Sigma^+$ -состояний радикала OD были вычислены Барроу [645] на основании экспериментальных данных, полученных в работах [3657, 3654, 3656, 749] для полос с  $7 \leq v'' \leq 11$ .

Полученные в работе [645] значения молекулярных постоянных  $A^2\Sigma^+$ - и  $B^2\Sigma^+$ -состояний OD приведены в табл. 42.

Принятое в табл. 42 значение для энергии возбуждения состояния  $A^2\Sigma^+$  радикала OD основано на значении  $\nu_{00} = 32477,14 \text{ см}^{-1}$  системы полос  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ , вычисленном Алми и Хорсфеллом [523]. Энергия возбуждения  $B^2\Sigma^+$ -состояния OD принята по данным Барроу [645].

По аналогии с радикалом OH можно ожидать, что у OD должно существовать возбужденное состояние с энергией  $\sim 90\,000 \text{ см}^{-1}$ .

ОТ. Спектр радикала ОТ не наблюдался. Несомненно, однако, что он должен быть аналогичен спектрам ОН<sup>1</sup> и ОД. Молекулярные постоянные ОТ могут быть с достаточной точностью вычислены при помощи соотношений (I.43) по соответствующим молекулярным постоянным ОН и ОД.

Приведенные в табл. 42 значения молекулярных постоянных ОТ для  $X^2\Pi_i$ -,  $A^2\Sigma^+$ - и  $B^2\Sigma^+$ -состояний вычислены по значениям соответствующих постоянных ОД, приведенным в той же таблице. Следует отметить, что колебательные постоянные  $X^2\Pi_i$ -состояния ОТ, приведенные в табл. 42, позволяют удовлетворительно экстраполировать уровни колебательной энергии вплоть до диссоциационного предела. Вероятная погрешность принятых значений постоянных  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  состояния  $X^2\Pi_i$  может быть оценена в  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  и значений вращательных постоянных  $B_e$  и  $\alpha_1$  — в  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ . Значение  $T_e$  для  $A^2\Sigma^+$ - и  $B^2\Sigma^+$ -состояний ОТ принято таким же, что и для соответствующих состояний ОД. Погрешность этих величин может быть оценена в  $\pm 30 \text{ см}^{-1}$ . Для постоянной спин-орбитальной связи  $A$  радикала ОТ в  $X^2\Pi_i$ -состоянии принято то же значение, что и для ОД, поскольку постоянные связи ОН и ОД практически идентичны.

Таблица 42

Принятые значения молекулярных постоянных ОД и ОТ

| Молекула | Состояние     | $T_e$            | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$       | $B_e$  | $\alpha_1$          | $D_0$               | $r_e$ |
|----------|---------------|------------------|------------|----------------|----------------------|--------|---------------------|---------------------|-------|
|          |               | $\text{см}^{-1}$ |            |                |                      |        |                     |                     | Å     |
| ОД       | $X^2\Pi_i$    | 0 <sup>a</sup>   | 2721,39    | 45,036         | 0,2083 <sup>b</sup>  | 10,016 | 0,295               | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,97  |
|          | $A^2\Sigma^+$ | 32680            | 2322,6     | 55,45          | -1,0365 <sup>b</sup> | 9,198  | 0,3224 <sup>г</sup> | —                   | 1,012 |
|          | $B^2\Sigma^+$ | 69790            | 684,3      | 55,67          | -8,295               | 2,91   | 0,252 <sup>д</sup>  | —                   | 1,8   |
| ОТ       | $X^2\Pi_i$    | 0 <sup>a</sup>   | 2284,90    | 31,748         | 0,1233 <sup>e</sup>  | 7,061  | 0,1745              | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | 0,97  |
|          | $A^2\Sigma^+$ | 32680            | 1950,1     | 39,09          | -0,6135 <sup>ж</sup> | 6,484  | 0,191 <sup>з</sup>  | —                   | 1,012 |
|          | $B^2\Sigma^+$ | 69790            | 574,5      | 39,24          | -4,910               | 2,05   | 0,15 <sup>и</sup>   | —                   | 1,8   |

<sup>a</sup>  $A = -139,6 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>b</sup>  $\omega_e z_e = 4,70 \cdot 10^{-3}$ ,  $\omega_e t_e = -3,55 \cdot 10^{-4}$ ,  $\omega_e s_e = -7,05 \cdot 10^{-6}$ ,  $\omega_e u_e = -4,10 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>в</sup>  $\omega_e z_e = 9,333 \cdot 10^{-2}$ ,  $\omega_e t_e = -6,78 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $\alpha_5 = -4,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>д</sup>  $\alpha_2 = -0,045 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>e</sup>  $\omega_e z_e = 2,32 \cdot 10^{-3}$ ,  $\omega_e t_e = -1,50 \cdot 10^{-4}$ ,  $\omega_e s_e = -2,47 \cdot 10^{-6}$ ,  $\omega_e u_e = -1,21 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>ж</sup>  $\omega_e z_e = 4,638 \cdot 10^{-2}$ ,  $\omega_e t_e = -2,83 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>з</sup>  $\alpha_5 = -1,32 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>и</sup>  $\alpha_2 = -0,025 \text{ см}^{-1}$ .

ОН<sup>+</sup>. Впервые две полосы (0—0 и 1—0), принадлежащие молекуле ОН<sup>+</sup>, были обнаружены Родебушем и Валем [3470] в ближней ультрафиолетовой области спектра безэлектродного разряда в присутствии паров воды. Позже Лумис и Брандт [2646] в тех же условиях получили на приборе с дисперсией  $1,25 \text{ Å/мм}$  еще две полосы (0—1 и 1—1) с разрешенной тонкой структурой. На основании анализа вращательной структуры и аналогии с изоэлектронной молекулой NH Лумис и Брандт пришли к заключению, что эти полосы соответствуют переходу  $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$ , где  $^3\Pi$ -состояние является обращенным состоянием, спин-орбитальная связь в котором промежуточного типа между случаями Гунда *a* и *b*. Лумис и Брандт определили вращательные постоянные  $B_0$  и  $D_0$  в обоих состояниях, а также сделали оценку колебательных постоянных на основании найденных экспериментально значений  $\Delta G_{1/2}$  и соотношения (I.36) ( $\omega_e'' = 3111$ ,  $\omega_e'' x_e'' = 73$ ,  $\omega_e' = 2387$ ,  $\omega_e' x_e' = 200 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в работе [2646] были найдены постоянные мультиплетного расщепления основного

$^3\Sigma^-$ -состояния. Молекулярные постоянные  $\text{OH}^+$ , найденные Лумисом и Брандтом [2646], приведены в справочнике [649] и в монографии Герцберга [2020] <sup>1</sup>.

В 1958 г. Венигер и Эрман [4204] снова провели исследование спектра  $\text{OH}^+$  на приборе с дисперсией 2 Å/мм. В работе [4204], наряду с известной ранее полосой 1—1, были получены две новые полосы, 2—2 и 3—3, системы  $A - X$  с хорошо развитой вращательной структурой. На основании полученных данных, а также результатов исследования Лумиса и Брандта [2646], Венигер и Эрман вычислили вращательные постоянные  $\text{OH}^+$  в обоих состояниях и, так же как в работе [2646], оценили колебательные постоянные этой молекулы ( $\omega_e'' = 3229$ ,  $\omega_e''x_e'' = 131$ ,  $\omega_e' = 2202$ ,  $\omega_e'x_e' = 108 \text{ см}^{-1}$ ).

Большое различие в значениях колебательных постоянных  $\text{OH}^+$ , полученных в работах [2646, 4204], указывает на недостаточную надежность метода, использованного для их определения в этих работах. Следует отметить, что линейная экстраполяция уровней колебательной энергии  $\text{OH}^+$  по постоянным, вычисленным Лумисом и Брандтом [2646], приводит к значению  $D_0(\text{OH}^+) = 31\,608 \text{ см}^{-1}$ , а по постоянным, вычисленным Венигером и Эрман [4204], — к значению  $D_0(\text{OH}^+) = 18\,316 \text{ см}^{-1}$ . В действительности  $D_0(\text{OH}^+) = 38\,819$  или  $38\,977 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от того, диссоциирует ли молекула  $\text{OH}^+$  в основном электронном состоянии на  $\text{O}(^3P) + \text{H}^+$  или на  $\text{O}^+(^4S) + \text{H}(^2S)$  <sup>2</sup>. В связи с этим Юнгман [473] выполнил расчет колебательных постоянных  $\text{OH}^+$  на основании соотношений

$$\Delta G_{1/2} = \omega_0 - \omega_0 x_0; \quad \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_0} = D_0,$$

используя два возможных значения  $D_0(\text{OH}^+)$  (см. выше) и величины  $\nu_{00} = 27956 \pm 3$ ,  $\Delta G_{1/2} = 1985 \pm 5$  и  $\Delta G_{1/2}'' = 2970 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ , найденные по экспериментальным данным для полос 0—0, 0—1, 1—0 [2646] и 1—1 [4204]. В результате было установлено, что колебательные постоянные  $\omega_0'' = 3029$ ,  $\omega_0''x_0'' = 59$ ,  $\omega_0' = 2012$  и  $\omega_0'x_0' = 27 \text{ см}^{-1}$ , вычисленные в предположении, что состояние  $X^3\Sigma^-$  коррелирует с атомами  $\text{O}^+(^4S) + \text{H}(^2S)$ , а

Таблица 43

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{OH}^+$  и  $\text{OH}^-$

| Молекула      | Состояние                  | $T_e$            | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$ | $B_e$             | $\alpha_1$ | $D_0 \cdot 10^3$   | $r_e$             |
|---------------|----------------------------|------------------|-------------------|----------------|-------------------|------------|--------------------|-------------------|
|               |                            | $\text{см}^{-1}$ |                   |                |                   |            |                    | Å                 |
| $\text{OH}^+$ | $X^3\Sigma^-$ <sup>a</sup> | 0                | 3088              | 59             | 16,774            | 0,727      | 1,802 <sup>b</sup> | 1,0295            |
|               | $A^3\Pi_t$                 | 28472,5          | 2039              | 27             | 13,742            | 0,853      | 2,120 <sup>b</sup> | 1,1374            |
| $\text{OH}^-$ | $X^1\Sigma$                | 0                | 4200 <sup>г</sup> | —              | 21,0 <sup>г</sup> | —          | —                  | 0,92 <sup>г</sup> |

<sup>a</sup>  $\epsilon = 0,763$ ,  $\gamma = -0,132 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>b</sup>  $\beta_1 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>b</sup>  $\beta_1 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup> Оценка.

состояние  $A^3\Pi$  — с атомами  $\text{O}^+(^2D) + \text{H}(^2S)$ , наилучшим образом описывают экспериментальные данные для полос 2—2 и 3—3, измеренных Венигер и Эрман [4204].

Принятые в настоящем Справочнике значения молекулярных постоянных  $\text{OH}^+$  приведены в табл. 43. Для колебательных постоянных  $\text{OH}^+$  в этой таблице приведены значения, вычисленные в работе [473]. Вращательные постоянные  $\text{OH}^+$  приняты по Венигеру и Эрман

<sup>1</sup> В монографии Герцберга приводятся вращательные постоянные  $A^3\Pi_t$ -состояния, уточненные Чаллакомбе и Алми [1081], которые по экспериментальным данным, полученным Лумисом и Брандтом [2646], заново провели расчет вращательных постоянных верхнего  $^3\Pi_t$ -состояния по методу Гильберта [1741].

<sup>2</sup> Вычислено на основании принятых в Справочнике значений  $D_0(\text{OH})$  и  $I(\text{OH})$ . Погрешность полученного значения  $D_0(\text{OH}^+)$  не превышает  $\pm 1800 \text{ см}^{-1}$ .

[4204], а постоянные мультиплетного расщепления  $X^3\Sigma^-$ -состояния — по Лумису и Брандту [2646].

В работах [2646, 1081, 4204] предпринимались попытки определить постоянную спин-орбитальной связи  $A$  для  $A^3\Pi_i$ -состояния  $\text{OH}^+$ , которые не привели к однозначному результату, что, по-видимому, связано с трудностями при определении нулевых линий полос.

По аналогии с изоэлектронной молекулой  $\text{NH}^1$  молекула  $\text{OH}^+$  должна обладать рядом синглетных электронных состояний с энергиями возбуждения порядка  $10\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ , переходы в которые в спектре  $\text{OH}^+$  еще не наблюдались.

$\text{OH}^-$ . Спектр молекулы  $\text{OH}^-$  в газе не наблюдался<sup>2</sup>. В течение ряда лет некоторые авторы (Шулер с сотрудниками [3657, 3654, 3656] и Лич [2576]) приписывали этой молекуле полосы в видимой и ультрафиолетовой области, возбуждаемые в разрядах через пары воды. Однако Барроу [652, 645, 646] и Михель [2871] показали, что эти полосы обусловлены переходами между возбужденными электронными состояниями молекулы  $\text{OH}$ .

Молекула  $\text{OH}^-$  изоэлектронна с молекулой  $\text{HF}$ , поэтому можно предполагать, что постоянные этих молекул близки между собой. На основании принятых для молекулы  $\text{HF}$  значений  $\omega_e$  и  $B_e$  (см. табл. 74) для  $\text{OH}^-$  принимаются значения этих величин, приведенные в табл. 43.

Подтверждением правильности принятых значений постоянных  $\omega_e$  и  $B_e$  для основного электронного состояния молекулы  $\text{OH}^-$  может служить сравнение их со значениями соответствующих постоянных  $\text{OH}$  и  $\text{OH}^+$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_e(\text{OH}^+) = 3088$ ,  $\omega_e(\text{OH}) = 3737,90$ ,  $\omega_e(\text{OH}^-) = 4200$ ,  $B_e(\text{OH}^+) = 16,774$ ,  $B_e(\text{OH}) = 18,867$ ,  $B_e(\text{OH}^-) = 21,0$ . Погрешности принятых значений  $\omega_e$  и  $B_e$  иона  $\text{OH}^-$  оцениваются в  $\pm 200$  и  $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$ , соответственно.

Основным состоянием молекулы  $\text{OH}^-$ , так же как и молекулы  $\text{HF}$ , должно быть  $^1\Sigma$ -состояние. По аналогии с  $\text{HF}$  (см. стр. 293) стабильные возбужденные электронные состояния  $\text{OH}^-$  должны иметь энергии возбуждения больше  $55\,000\text{ см}^{-1}$ .

### § 31. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции рассматриваемых в настоящей главе соединений водорода и его изотопов с кислородом в газообразном состоянии, вычисленные без учета межмолекулярного взаимодействия, приведены в табл. 11—16, 21—25, 30—33 второго тома Справочника. Для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{OH}^+$  термодинамические функции вычислены в интервале температур  $293,15\text{--}20\,000^\circ\text{ К}$  (табл. 15, 11, 12), для остальных соединений — в интервале температур  $293,15\text{--}6000^\circ\text{ К}$ .

Следует отметить, что различие в значениях термодинамических функций соединений природного водорода и соответствующих соединений протия лежит за пределами точности определения этих функций. Достаточно указать, что различие в значениях  $\Phi_T^*(\text{H}_2\text{O})$  и  $\Phi_T^*(\text{H}_2^1\text{O})$  составляет  $0,0004\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . В связи с этим в Справочнике приводятся таблицы термодинамических свойств  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вычисленные для природной изотопной смеси водорода ( $M_{\text{H}} = 1,0080$ ) по молекулярным постоянным соответствующих соединений протия.

Во II томе Справочника приводятся также значения вириальных коэффициентов и их производных для водяного пара, позволяющие учесть отклонения от идеальности в свойствах этого газа [см. табл. 393 (II)]. Вириальные коэффициенты вычислены на основании принятых в Приложении 5 значений силовых постоянных межмолекулярного потенциала  $\text{H}_2\text{O}$ . В Приложении 6 приведены значения критических постоянных воды.

<sup>1</sup> Эта аналогия подтверждается также наличием  $A^3\Pi$ -состояния, имеющего отличный от основного состояния диссоциационный предел и примерно такую же, как в  $\text{NH}$ , энергию возбуждения.

<sup>2</sup> Джонс [2298], исследуя спектр твердой  $\text{LiOH}$  и  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , вычислил колебательные постоянные иона  $\text{OH}^-$  в кристаллической решетке и нашел:

$$\omega_e(\text{OH}^-) = 3839 \pm 10\text{ см}^{-1}\text{ в LiOH и } \omega_e(\text{OH}^-) = 3735 \pm 10\text{ см}^{-1}\text{ в LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}.$$

**H<sub>2</sub>O.** Термодинамические функции газообразной H<sub>2</sub>O, приведенные в табл. 15 (II), вычислены в интервале температур 293,15—20 000° К.

При вычислении поступательных составляющих термодинамических функций H<sub>2</sub>O принималось:  $A_{\Phi} = +1,3350 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $A_S = +6,3031 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Статистическая сумма по колебательно-вращательным состояниям молекулы H<sub>2</sub>O вычислялась непосредственным суммированием по уровням колебательной энергии  $G_0(v_1, v_2, v_3)$  по формуле<sup>1</sup>

$$Q_{\text{кол. вр}} = \sum_{v_1=0}^{v_{1m}} \sum_{v_2=0}^{v_{2m}} \sum_{v_3=0}^{v_{3m}} Q_{\text{вр}}^{(v_1, v_2, v_3)} \cdot e^{-\frac{hc}{kT} G_0(v_1, v_2, v_3)},$$

где  $v_{1m}, v_{2m}, v_{3m}$  — предельные значения колебательных квантовых чисел, а  $Q_{\text{вр}}^{(v_1, v_2, v_3)}$  — статистическая сумма по вращательным уровням колебательного состояния  $(v_1, v_2, v_3)$ . Уровни колебательной энергии вычислялись по формуле

$$G_0(v_1, v_2, v_3) = G_0^0(v_1, v_2, v_3) + \Delta G_{v_1, v_2, v_3},$$

где  $G_0^0(v_1, v_2, v_3)$  — невозмущенные значения уровней колебательной энергии H<sub>2</sub>O, определяемые полиномом третьей степени относительно  $v_1, v_2, v_3$ , коэффициенты которого приведены в табл. 33;  $\Delta G_{v_1, v_2, v_3}$  — поправки на резонанс Дарлинг — Деннисона. Эти поправки учитывались для первых ста уровней. Предельные значения колебательных квантовых чисел  $v_{1m}$  и  $v_{3m}$  определялись из условия  $G_0(v_1, 0, 0) \leq D_0(\text{HO} - \text{H})$ ,  $G_0(0, 0, v_3) \leq D_0(\text{HO} - \text{H})$ ,  $G_0(v_1, 0, v_3) \leq D_0(\text{HO} - \text{H})$ , где  $D_0(\text{HO} - \text{H})$  41 269 см<sup>-1</sup>. Из этого условия было найдено:  $v_{1m} = 12$ ,  $v_{3m} = 13$  и  $v_1 + v_3 \leq 12$ . Значение  $v_{2m}$  определялось по максимуму функции  $G_0(v_1, v_2, v_3)$  при фиксированных значениях  $v_1, v_3$  и переменных значениях  $v_2$ . Соответствующие расчеты показали, что функция  $G_0(v_1, v_2, v_3)$  имеет устойчивый максимум при  $v_2 = 22$ , совпадающий с величиной энергии диссоциации H<sub>2</sub>O на атомы, что позволило принять для вычисления  $Q_{\text{кол. вр}}$  значение  $v_{2m} = 22$ .

Статистическая сумма  $Q_{\text{вр}}^{(v_1, v_2, v_3)}$  не могла быть вычислена непосредственным суммированием по уровням вращательной энергии H<sub>2</sub>O для всего интервала температур ввиду невозможности удовлетворительно определить вращательные уровни, близкие к диссоциационному пределу. Поэтому значения  $Q_{\text{вр}}^{(v_1, v_2, v_3)}$  вычислялись по приближенному соотношению (II.221), причем для  $Q_{\text{ж. р}}$  принималось выражение (II.176а) (см. примечание на стр. 113). Эффективные значения вращательных постоянных H<sub>2</sub>O вычислялись на основании значений постоянных, приведенных в табл. 33, с учетом влияния резонанса Дарлинг — Деннисона по формулам, полученным в работе [444]. Постоянные  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , принятые в расчетах термодинамических функций H<sub>2</sub>O, были вычислены Хачкурузовым и Милевской [449] для основного колебательного состояния молекулы H<sub>2</sub>O; они равны:

$$\rho_1 = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}, \rho_2 = 0,36 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-2}.$$

При вычислении термодинамических функций составляющие возбужденных электронных состояний молекулы H<sub>2</sub>O вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121) на основании значений статистических весов и энергий возбуждения, приведенных в табл. 34, и в предположении, что для всех электронных состояний H<sub>2</sub>O статистические суммы по колебательно-вращательным уровням одинаковы.

Погрешности в значениях термодинамических функций H<sub>2</sub>O, приведенных в табл. 15 (II), при температурах, меньших 3000° К, обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных и физических постоянных. При более высоких температурах наиболее существенны следующие причины погрешностей: 1) погрешности в значениях энергии колебательных уровней, соответствующих  $v_1, v_2, v_3 > 5$ , вычисленных на основании принятых в Справочнике колебательных постоянных H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>; 2) использование в расчетах приближенного выражения (II.221) для  $Q_{\text{вр}}^{(v_1, v_2, v_3)}$ , при выводе которого не учитывалась необходимость ограничения числа уровней вращательной энергии; 3) неточности в принятых значениях

<sup>1</sup> Расчеты проведены на электронной вычислительной машине БЭСМ.

<sup>2</sup> С указанной причиной связана неточность в принятых значениях  $v_{1m}, v_{2m}$  и  $v_{3m}$ .

энергий возбуждения электронных состояний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и соответствующих им статистических весов. Суммарные погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 15 (II), соответствующие  $T = 298,15; 3000, 6000, 10\ 000$  и  $20\ 000^\circ \text{K}$ , оцениваются в 0,01; 0,05; 0,15; 1,5 и 3,0 *кал/моль·град*.

Впервые термодинамические функции газообразной  $\text{H}_2\text{O}$  были вычислены в работах Гордона и Барнес [1811] ( $S_T^\circ$  и  $C_P^\circ$  от  $400$  до  $1200^\circ \text{K}$ ), Джиока и Ашли [1712] ( $S_{298,15}^\circ$ ) и Гордона [1799] ( $\Phi_T^*$  от  $298,15$  до  $3000^\circ \text{K}$ ). Эти работы, основанные на ранних, весьма неполных и неточных результатах исследования инфракрасного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , представляют лишь исторический интерес. Результаты этих вычислений в дальнейшем не использовались, так как были опубликованы расчеты Гордона [1800, 1801], выполненные значительно более точным методом и основанные на более полных и точных результатах анализа инфракрасного спектра  $\text{H}_2\text{O}$ .

Гордон вычислил [1800, 1801] термодинамические функции  $\text{H}_2\text{O}$  с учетом ангармоничности колебаний и колебательно-вращательного взаимодействия молекул в интервале температур  $298,1—3000^\circ \text{K}$  на основании развитого им метода вычислений термодинамических функций многоатомных газов (см. стр. 115). В расчетах были использованы молекулярные постоянные  $\text{H}_2\text{O}$ , найденные Фрейденбергом и Мекке [1605]<sup>1</sup>. Методическими недостатками расчетов Гордона являются: отсутствие в них учета центробежного растяжения молекул и использование приближенного выражения для статистической суммы по уровням вращательной энергии. Вычисленные Гордоном [1800, 1801] значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}$  приведены в справочниках Юсти [2312] и Чернобаева и Животовско-го [455].

В дальнейшем в значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}$ , вычисленные Гордоном [1800, 1801], была внесена поправка на центробежное растяжение молекул по методу, предложенному Вильсоном [4287] (см. стр. 120). Впервые это было сделано самим Гордоном [1810] для теплоемкости  $\text{H}_2\text{O}$  на основании значения  $\rho_1 = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , вычисленного Вильсоном [4287]. В работе Уагмана и др. [4122] в значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}$ , вычисленные Гордоном [1800, 1801], были внесены поправки, учитывающие изменение значений физических постоянных, и поправки на центробежное растяжение молекул, вычисленные по методу Вильсона [4287]. Полученные в работе [4122] значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}$  в дальнейшем были экстраполированы до  $4000^\circ \text{K}$  [2681],  $5000^\circ \text{K}$  [3680] и  $6000^\circ \text{K}$  [2142], а также использовались для составления теплотехнических таблиц термодинамических свойств водяного пара [137]. В справочниках [3426, 3507] для  $\text{H}_2\text{O}$  приводятся те же значения термодинамических функций, что и в справочнике Бюро стандартов США [3680].

После опубликования работ Гордона [1800, 1801] вычисления термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}$  по молекулярным постоянным выполнялись Трауцем и Адлером [4013], Стивенсоном и Мак-Махоном [3847], Либби [2607], Фридманом и Харом [1615], Фиккеттом и Кауаном [1555, 1556], Глеттом, Адамсом и Джонстоном [1759] и при подготовке первого издания настоящего Справочника.

Трауц и Адлер [4013] и Стивенсон и Мак-Махон [3847] вычислили значения вращательной составляющей теплоемкости орто- и пара-модификаций  $\text{H}_2\text{O}$  (до  $50$  и  $300^\circ \text{K}$  соответственно) методом непосредственного суммирования по вращательным уровням молекулы воды, найденным в работах [690, 3366]. Расчеты Стивенсона и Мак-Махона показали, что термодинамические функции орто- и пара-модификаций  $\text{H}_2\text{O}$  при температурах, превосходящих  $100^\circ \text{K}$ , практически совпадают. Кроме того, в работе [3847] была проведена проверка

<sup>1</sup> Ввиду того, что результаты этих расчетов вошли в ряд справочных изданий, приводим принятые Гордоном значения колебательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_1 = 3740$ ;  $\omega_2 = 1635$ ;  $\omega_3 = 3834$ ;  $x_{11} = 70$ ;  $x_{22} = 20$ ;  $x_{33} = 39$ ;  $x_{12} = 20$ ;  $x_{23} = 20$ ;  $x_{13} = 109$  — и выражения для эффективных моментов инерции (в  $10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ):

$$I_A = 0,996 + 0,026 \cdot v_1 - 0,098 \cdot v_2 + 0,045 \cdot v_3,$$

$$I_B = 1,908 + 0,033 \cdot v_1 - 0,034 \cdot v_2 + 0,014 \cdot v_3,$$

$$I_C = 2,981 + 0,062 \cdot v_1 + 0,062 \cdot v_2 + 0,047 \cdot v_3.$$

предложенной Вильсоном [4287] методики учета центробежного растяжения молекул при вычислении термодинамических функций газов<sup>1</sup>.

Либби [2607] вычислил значения  $\Phi_T^*$  для температур от 298,15 до 773,15° К с учетом ангармоничности колебаний и колебательно-вращательного взаимодействия и на основании значений молекулярных постоянных  $H_2O$ , приведенных в монографии Герцберга [152]. Эти же значения молекулярных постоянных  $H_2O$  были приняты в первом издании Справочника, в котором термодинамические функции  $H_2O$  были вычислены для температур от 293,15 до 6000° К по методу Гордона [1800] и с учетом центробежного растяжения молекул по методу Вильсона [4287] (принималось  $\rho_1 = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , согласно [3847]).

Фридман и Хар [1615] вычислили термодинамические функции  $H_2O$  для температур от 270 до 5000° К на основании несколько более точных значений молекулярных постоянных, чем значения, принятые в первом издании настоящего Справочника. Этот расчет был выполнен по методу Майера и Гепперт-Майер [285] (распространенному Стокмейером, Кавана и Микли [3871] на многоатомные газы), который менее точен, чем метод Гордона (см. стр. 120).

Различия в значениях  $S_{500}^\circ$  и  $S_{5000}^\circ$ , приведенных в табл. 15 (II) и в работе Фридмана и Хара [1615], а также в первом издании Справочника и в табл. 15 (II), равны соответственно в первом случае 0,009 и 0,492 *кал/моль·град* и во втором случае 0,002 и 0,077 *кал/моль·град*. Удовлетворительное совпадение результатов расчетов термодинамических функций  $H_2O$  в первом и настоящем изданиях Справочника подтверждает преимущества метода Гордона перед другими приближенными методами.

Термодинамические функции  $H_2O$ , вычисленные Фридманом и Харом [1615], приведены в справочнике [2076]<sup>2</sup>.

Фиккетт и Кауан [1555, 1556] вычислили термодинамические функции  $H_2O$  от 300 до 12 000° К в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор<sup>3</sup> с весьма грубым учетом ангармоничности колебаний, взаимодействия колебаний и вращений, центробежного растяжения и возбужденных электронных состояний молекул  $H_2O$ . Поправки на ангармоничность колебаний, взаимодействие колебаний и вращений и центробежного растяжения молекул  $H_2O$  в работах [1555, 1556] находились графической экстраполяцией разностей между значениями термодинамических функций  $H_2O$ , приведенными в справочнике [3680] для  $T \leq 5000^\circ \text{ К}$  и вычисленными в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. В расчетах [1555, 1556] была предпринята также весьма несовершенная попытка учесть возбужденные электронные состояния  $H_2O$ .

В табл. 44 для сравнения приведены результаты расчетов термодинамических функций  $H_2O$ , выполненных различными авторами статистическими методами.

Термодинамические функции  $H_2O$  вычислялись также в ряде исследований на основании калориметрических измерений и измерений давления взрыва смесей водорода и кислорода. Однако эти расчеты могли быть проведены в ограниченном интервале температур и с меньшей точностью, чем по молекулярным постоянным.

В справочниках [2354, 2360, 98] приводятся значения  $S_{298,15}^\circ (H_2O, \text{ газ})$ , вычисленные на основании результатов калориметрических измерений при низких температурах, полученных в работах [3734, 3042, 3290, 3512, 1336, 1337, 1720]. Джиоком и Стаутом [1720] таким путем найдено наиболее точное значение  $S_{298,15}^\circ (H_2O, \text{ газ}) = 44,28 \pm 0,05 \text{ кал/моль·град}$  которое на 0,8 *кал/моль·град* меньше вычисленного по спектроскопическим данным.

<sup>1</sup> В работе [3847] на основании рассчитанных методом непосредственного суммирования значений вращательной составляющей теплоемкости  $H_2O$  было найдено  $\rho_1 = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , тогда как по расчетам Вильсона [4287]  $\rho_1 = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ . Это различие было объяснено Хачкурузовым и Милевской [449] влиянием нулевых колебаний молекул  $H_2O$ .

<sup>2</sup> В работе [1615] и в справочнике [2076] сообщается о расчете термодинамических функций  $H_2O$ , выполненном Глеттом, Адамсом и Джонсоном [1759], в интервале температур 100—5000° К методом непосредственного суммирования по уровням колебательной и вращательной энергии молекул  $H_2O$  с учетом ограничения суммирования по уровням вращательной энергии. Однако эти расчеты не были опубликованы, что не дает возможности судить об их качестве и сравнивать с результатами расчетов, проведенных при подготовке настоящего Справочника.

<sup>3</sup> На основании тех же значений молекулярных постоянных, что и в работах Гордона [1800, 1801] (см. примечание на стр. 221).

Результаты расчетов термодинамических функций  $H_2O$ 

| T, °K  | $\Phi_T^*$ , кал/моль·град |                     |                   |                                       |                      |                            |
|--------|----------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------------|
|        | Настоящий Справочник       | Уагман и др. [4122] | Хафф и др. [2142] | Справочник Бюро стандартов США [2680] | Фридман и Хар [1615] | Первое издание Справочника |
| 298,15 | 37,167                     | 37,172              | 37,165            | 37,165                                | —                    | 37,173                     |
| 1000   | 47,023                     | 47,018              | 47,0100           | 47,010                                | 47,0157              | 47,023                     |
| 2000   | 53,392                     | 53,38               | 53,3643           | 53,322                                | 53,3644              | 53,383                     |
| 3000   | 57,624                     | 57,59               | 57,5341           | 57,47                                 | 57,5648              | 57,606                     |
| 4000   | 60,892                     | —                   | 60,7093           | 60,70                                 | 60,7877              | 60,863                     |
| 5000   | 63,583                     | —                   | 63,2876           | 63,31                                 | 63,4195              | 63,542                     |
| 6000   | 65,885                     | —                   | 65,4566           | —                                     | —                    | 65,841                     |

| T, °K  | $S_T^*$ , кал/моль·град |                     |                   |                                       |                      |                            |                              |
|--------|-------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------------|------------------------------|
|        | Настоящий Справочник    | Уагман и др. [4122] | Хафф и др. [2142] | Справочник Бюро стандартов США [3680] | Фридман и Хар [1615] | Первое издание Справочника | Фиккетт и Кауан [1555, 1556] |
| 298,15 | 45,108                  | 45,106              | 45,106            | 45,106                                | —                    | 45,108                     | —                            |
| 1000   | 55,614                  | 55,598              | 55,6180           | 55,618                                | 55,5919              | 55,607                     | —                            |
| 2000   | 63,314                  | 63,26               | 63,2010           | 63,137                                | 63,2343              | 63,287                     | —                            |
| 3000   | 68,594                  | 68,45               | 68,2661           | 68,19                                 | 68,4209              | 68,542                     | —                            |
| 4000   | 72,640                  | —                   | 72,0420           | 72,04                                 | 72,3307              | 72,326                     | —                            |
| 5000   | 75,951                  | —                   | 75,0359           | 75,08                                 | 75,4588              | 75,454                     | 75,083                       |
| 6000   | 78,787                  | —                   | 77,5175           | —                                     | —                    | 78,742                     | —                            |
| 8000   | 83,598                  | —                   | —                 | —                                     | —                    | —                          | 81,710                       |
| 12000  | 91,376                  | —                   | —                 | —                                     | —                    | —                          | 87,636                       |

Согласно Паулингу [3201] это расхождение обусловлено неупорядоченностью ориентаций водородных связей во льду. Проведенное Джоком и Арчибалдом [1711] вычисление  $S_{298,15}^{\circ}(H_2O \text{ газ})$  по косвенным данным подтвердило это объяснение.

В ряде исследований были выполнены калориметрические измерения теплоемкости водяного пара. Кисом [2386] было проведено сравнение результатов измерений теплоемкости  $H_2O$ , полученных при температурах от 273,15 до 773,15° K и давлениях  $\leq 5 \text{ атм}$ , с результатами вычислений Гордона [1800], дополненных учетом центробежного растяжения молекул по методу Вильсона [4287]. Мак Каллохом и др. [2699] была измерена (с погрешностью, не превышающей 0,2%) теплоемкость водяных паров в интервале давлений 0,125—1 атм при температурах от 361 до 487° K. Экстраполированные к нулевому давлению значения  $C_p$ , найденные в работе [2699], совпали с соответствующими значениями  $C_p^{\circ}$ , вычисленными по молекулярным постоянным.

Исследования термодинамических равновесий смесей водорода и кислорода проводились методом взрыва в сферической бомбе в интервале температур 2100—2800° K [3242—3244, 832, 432, 4306, 4307, 2601, 282, 1551]. По этим данным вычислялись значения энтальпии и средней теплоемкости водяного пара в указанном интервале температур. Основной трудностью в этих расчетах является учет тепловых потерь. Последние были приняты во внимание Феннингом и Уиффиным [1551] и Медведевым [295, 297]. Расчеты Медведева показали что термодинамические функции  $H_2O$ , основанные на данных метода взрыва, согласуются со значениями вычисленными по молекулярным постоянным но менее точны.

**HDO, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO, Т<sub>2</sub>O.** Термодинамические функции газообразных HDO, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O, приведенные в табл. 23, 22, 32, 33 и 31 второго тома Справочника, вычислены в интервале температур 293,15—6000° К с учетом ангармоничности колебаний, взаимодействия колебаний и вращений и центробежного растяжения соответствующих молекул. Вычисления проводились по методу Гордона (уравнения (II.185) и (II.186), на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 35, 36, 37. При вычислениях использовалось выражение Стриппа и Кирквуда (II.176a) для статистической суммы по вращательным уровням, а центробежное растяжение молекул учитывалось по обобщенной формуле Вильсона (II.221), в которой для постоянных  $\rho_1$  и  $\rho_2$  принимались те же значения, что при вычислении термодинамических функций H<sub>2</sub>O<sup>1</sup>. Значения постоянных в уравнениях (II.185) — (II.186), принятые при вычислении термодинамических функций HDO, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O, приведены в табл. 45.

Таблица 45

Значения постоянных для расчета термодинамических функций HDO, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO, Т<sub>2</sub>O

| Постоянная                                  | HDO                  | D <sub>2</sub> O     | НТО                  | DTO                  | Т <sub>2</sub> O     |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\theta_1$ , град                           | 4040,47              | 3907,15              | 3389,42              | 3380,94              | 3259,66              |
| $\theta_2$ , град                           | 2051,71              | 1722,59              | 1947,98              | 1589,17              | 1451,97              |
| $\theta_3$ , град                           | 5571,20              | 4083,31              | 5571,73              | 4062,31              | 3457,66              |
| $x_1$                                       | 0,014782             | 0,008079             | 0,012395             | 0,012337             | 0,006705             |
| $x_2$                                       | 0,008345             | 0,007901             | 0,007910             | 0,006428             | 0,006639             |
| $x_3$                                       | 0,021265             | 0,008805             | 0,021250             | 0,015478             | 0,007411             |
| $y_{12} \cdot T$ , град                     | 24,431               | 12,618               | 19,438               | 15,769               | 8,8342               |
| $y_{13} \cdot T$ , град                     | 18,575               | 123,39               | 15,568               | 11,309               | 86,687               |
| $y_{23} \cdot T$ , град                     | 28,891               | 14,632               | 27,395               | 16,258               | 10,402               |
| $S_0'$ , град                               | 3,076                | 2,323                | 2,402                | 1,908                | 1,604                |
| $\rho_1$ , град <sup>-1</sup>               | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | $2,24 \cdot 10^{-5}$ |
| $\rho_2$ , град <sup>-2</sup>               | $0,36 \cdot 10^{-8}$ | $0,36 \cdot 10^{-8}$ | $0,36 \cdot 10^{-8}$ | $0,36 \cdot 10^{-8}$ | $0,36 \cdot 10^{-8}$ |
| $q_0 \cdot T^{-3/2}$ , град <sup>-3/2</sup> | 0,027793             | 0,044110             | 0,037577             | 0,058097             | 0,075729             |
| $a_1$                                       | 0,024898             | 0,022506             | 0,018594             | 0,023572             | 0,018561             |
| $a_2$                                       | -0,040997            | -0,038284            | -0,037540            | -0,032033            | -0,031265            |
| $a_3$                                       | 0,030799             | 0,027698             | 0,033908             | 0,020051             | 0,023218             |
| $b_{11}$                                    | 0,000532             | 0,000424             | 0,000303             | 0,000474             | 0,000288             |
| $b_{22}$                                    | 0,002415             | 0,002214             | 0,001996             | 0,001479             | 0,001472             |
| $b_{33}$                                    | 0,001062             | 0,000794             | 0,001238             | 0,000455             | 0,000549             |
| $c_{12}$                                    | -0,001518            | -0,001461            | -0,001012            | -0,001135            | -0,000964            |
| $c_{13}$                                    | 0,001151             | 0,001057             | 0,000921             | 0,000716             | 0,000723             |
| $c_{23}$                                    | -0,002986            | -0,002491            | -0,002839            | -0,001540            | -0,001676            |
| $A_{\Phi}$ , кал/моль·град                  | 1,4970               | 1,6507               | 1,6500               | 1,7962               | 1,9349               |
| $A_S$ , кал/моль·град                       | 6,4651               | 6,6188               | 6,6181               | 6,7643               | 6,9030               |

Погрешности значений термодинамических функций HDO, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O, приведенных в таблицах II тома Справочника, при  $T < 3000^\circ$  К обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных и физических постоянных. При высоких температурах дополнительные ошибки обусловлены применением приближенного метода расчета в котором не учитывалась необходимость ограничения числа уровней вращательной энергии и недостаточно точно ограничивалось число уровней колебательной энергии. Сум-

<sup>1</sup> Как показали расчеты, проведенные при подготовке настоящего Справочника, значения постоянных  $\rho_1$  и  $\rho_2$  для D<sub>2</sub>O и Т<sub>2</sub>O незначительно отличаются от значений соответствующих постоянных H<sub>2</sub>O.

марные погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  этих соединений при температурах 298,15, 3000 и 6000° оцениваются в 0,01; 0,05 и 0,15 кал/моль·град, соответственно.

Ранее термодинамические функции газообразных НДО, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O по молекулярным постоянным вычислялись Либби [2607] ( $\Phi_T^*$  от 298,15 до 773,15° К), Фридманом и Харом [1615] (от 270 до 5000° К) и при подготовке первого издания настоящего Справочника (от 293,15 до 6000° К). Эти расчеты значительно отличаются друг от друга и от расчетов, выполненных для настоящего издания Справочника, как с точки зрения выбора молекулярных постоянных, так и в методическом отношении. Расчеты, выполненные Либби и в первом издании Справочника, основывались на молекулярных постоянных D<sub>2</sub>O, полученных Дарлингом и Деннисоном [1263], и на молекулярных постоянных НДО, НТО, DTO, Т<sub>2</sub>O, вычисленных Либби [2607]. При этом Либби проводил вычисления в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, а в первом издании Справочника термодинамические функции были вычислены по методу Гордона с учетом центробежного растяжения молекул по методу Вильсона. В дальнейшем в работе [440] было показано (см. стр. 205), что значения констант ангармоничности НДО, НТО и DTO, принятые в работе Либби и в первом издании Справочника, ошибочны. В этой работе были также существенно уточнены значения прочих молекулярных постоянных этих соединений, а также D<sub>2</sub>O и Т<sub>2</sub>O. Поэтому для настоящего издания Справочника вычисления термодинамических функций НДО, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O были проведены заново.

Различия принятых значений молекулярных постоянных и некоторые различия в методике расчетов<sup>1</sup> обусловили различия в значениях термодинамических функций НДО, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O, приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника. Эти различия сравнительно невелики при  $T < 2000^\circ \text{К}$ , но становятся значительными при больших температурах, составляя для  $\Phi_{6000}^* \sim 0,23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и для  $S_{6000}^\circ \sim 0,75 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Фридман и Хар [1615] выполнили расчет термодинамических функций НДО, D<sub>2</sub>O, НТО и Т<sub>2</sub>O по молекулярным постоянным, близким к принятым в настоящем Справочнике, но менее точным методом Майера и Гепперт-Майер. Этим объясняются большие расхождения между значениями термодинамических функций НДО, D<sub>2</sub>O, НТО, DTO и Т<sub>2</sub>O, полученными в работе [1615] и в настоящем издании Справочника. В значениях  $\Phi_{1500}^*$  и  $\Phi_{5000}^*$ ,  $S_{1500}^\circ$  и  $S_{5000}^\circ$  расхождения составляют примерно 0,02 и 0,3; 0,1 и 0,9 кал/моль·град, соответственно.

Лонг и Кемп [2641] измерили теплоемкость D<sub>2</sub>O от 15 до 298° К и по полученным данным вычислили  $S_{298,15}^\circ(\text{D}_2\text{O}, \text{газ})$ . Различие между найденным в работе [2641] значением  $S_{298,15}^\circ(\text{D}_2\text{O}, \text{газ})$  и вычисленным по молекулярным постоянным равно  $R \ln \frac{3}{2} = 0,802 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в согласии с теоретическими представлениями Паулинга [3201] о структуре льда.

**Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразной перекиси водорода, приведенные в табл. 16 (II), вычислены для температур 293,15—6000° К в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по уравнениям (II.243) — (II.244), в которых составляющие  $R \ln \Sigma$ ,  $R(\rho_1 T + 2,5\rho_2 T^2)$ ,  $R(2\rho_1 T + 7,5\rho_2 T^2)$ ,  $R\left(\ln \Sigma + T \frac{d \ln \Sigma}{dT}\right)$ ,  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  были приняты равными нулю, а составляющие внутреннего вращения  $\Phi_{\text{вн. вр}}^*$  и  $S_{\text{вн. вр}}$  находились по уравнениям (II.236) и (II.237). Значения  $\theta_i$ ,  $C_\Phi$ ,  $C_S$  (см. табл. 46), необходимые для расчетов по уравнениям (II.243) — (II.244), были вычислены на основании молекулярных постоянных Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, приведенных в табл. 38. Величины  $(\Phi_{\text{св. вр}}^* - \Phi_{\text{вн. вр}}^*)$  и  $(S_{\text{св. вр}} - S_{\text{вн. вр}})$  в уравнениях (II.236) и (II.237) находились по таблицам Питцера и Гунна [3259] на основании аргументов  $1/Q_{\text{св. вр}} = 8,584/\sqrt{T}$  и  $V_0/RT = 2225/T$ . При расчете  $Q_{\text{св. вр}}$  по уравнению (II.231) принималось  $n = 2$ , а в уравнениях (II.236) — (II.237) было принято  $\sigma_i = 1$ .

<sup>1</sup> Эти различия заключаются в учете центробежного растяжения молекул и применении формулы (II.176а) для  $Q_{\text{вр}}$ .

Погрешности в значениях термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приведенных в табл. 16 (II), при температурах менее  $1000^\circ\text{K}$  обусловлены главным образом неточностью принятого значения высоты потенциального барьера внутреннего вращения  $V_0$ , а при более высоких температурах — неучетом ангармоничности колебаний, центробежного растяжения молекул и взаимодействия колебаний и вращения. Кроме того, во всем интервале температур заметная погрешность в значениях термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$  обусловлена неточностью принятых значений структурных параметров и основных частот молекулы. Общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и  $6000^\circ\text{K}$  оценивается в 0,20, 0,75 и 1,50 *кал/моль·град*, соответственно.

Термодинамические функции газообразной перекиси водорода ранее вычисляли Цейзе [4382], Микли [2898], Жигер [1728], Жигер, Лю, Дагдейл и Моррисон [1737] и Жигер и Лю [1736]. Все эти авторы проводили вычисления в интервале температур 298,15— $1500^\circ\text{K}$  в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор и с учетом заторможенного внутреннего вращения в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  по таблицам Питцера и Гуинна [3259]. Значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приведенные в указанных выше работах, различаются между собой в значительных пределах (до 1,4 *кал/моль·град*), что обусловлено прежде всего различиями в функциях, аппроксимирующих потенциальную кривую заторможенного внутреннего вращения, а также различиями в принятых значениях молекулярных постоянных  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Цейзе [4382] при вычислении термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$  использовал косинусоидальную форму потенциальной кривой с  $n = 2$ , величину  $V_0$  принял равной 6000 *кал/моль* в соответствии с теоретическим расчетом Пенни и Сезерленда [3219], а моменты инерции вычислил по заниженному значению  $r_{\text{O-O}} = 1,4 \text{ \AA}$ . Этим объясняется то, что значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [4382], на 0,4 *кал/моль·град* ниже вычисленных в настоящем Справочнике. Термодинамические функции  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вычисленные Цейзе, послужили основой для составления таблиц, приведенных в справочнике [4384] и в работе [3426].

Расчеты термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , выполненные Микли [2898], основаны на неправильной интерпретации колебательного спектра  $\text{H}_2\text{O}_2$ , предложенной Бэйли и Гордоном [616], и поэтому ошибочны. Неверны также значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вычисленные Жигером [1728], который, принимая  $\sigma = 2$  и  $n = 2$ , не учел поправочный член  $R \ln \frac{n}{\sigma_i}$  в уравнениях для расчета  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  [см. уравнения (II.236) и (II.237)].

Жигер, Лю, Дагдейл и Моррисон [1737] вычислили термодинамические функции  $\text{H}_2\text{O}_2$ , аппроксимируя потенциальную кривую косинусоидальной функцией с одним минимумом ( $n = 1$ ) и принимая  $V_0 = 3500 \text{ кал/моль}$ . Различие между значениями  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15$ ; 1000 и  $1500^\circ\text{K}$ , приведенными в работе [1737] и в табл. 16 (II), составляет соответственно 0,62; 0,01 и 0,07 *кал/моль·град*. Большие расхождения при низких температурах обусловлены тем, что при аппроксимации потенциальной кривой функцией с одним минимумом наиболее приближенно описывается нижняя часть потенциальной кривой (см. рис. 8), форма которой оказывает значительное влияние на величины термодинамических функций при этих температурах.

В дальнейшем Жигер и Лю [1736] вновь выполнили расчет термодинамических функций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , принимая  $n = 2$  аналогично тому, как это было сделано в настоящем Справочнике. Небольшие различия в значениях термодинамических функций, приведенных в работе [1736] и табл. 16 (II), обусловлены главным образом некоторыми различиями в принятых значениях молекулярных постоянных.

**$\text{D}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HDO}_2$ .** Термодинамические функции  $\text{D}_2\text{O}_2$  и  $\text{HDO}_2$ , приведенные в табл. 24 (II) и 25 (II), соответственно, вычислены для температур 293,15— $6000^\circ\text{K}$  в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по уравнениям (II.243) — (II.244), в которых составляющие  $R \ln \Sigma$ ,  $R (\rho_1 T + 2,5\rho_2 T^2)$ ,  $\Delta\Phi_{\text{эл.}}$ ,  $R \left( \ln \Sigma + T \frac{d \ln \Sigma}{dT} \right)$ ,  $R (2\rho_1 T + 7,5\rho_2 T^2)$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  были приняты равными нулю, а составляющие внутреннего вращения  $\Phi_{\text{вн. вр}}^*$  и  $S_{\text{вн. вр}}^\circ$  находились по уравнениям (II.236) и (II.237). Значения  $\theta_i$ ,  $C'_\phi$  и  $C'_S$  (см. табл. 46), необходимые для расчетов по уравнениям (II.243) — (II.244), были вычислены

на основании молекулярных постоянных  $D_2O_2$  и  $HDO_2$ , приведенных в табл. 38. Величины  $(\Phi_{св.вр}^* - \Phi_{вн.вр}^*)$  и  $(S_{св.вр} - S_{вн.вр})$  в уравнениях (II.236) и (II.237) находились по таблицам Питцера и Гуинна [3259] на основании аргументов  $V_0/RT = 2225/T$ ;  $1/Q_{св.вр} = 6,317/\sqrt{T}$  и  $7,179/\sqrt{T}$  для  $D_2O_2$  и  $HDO_2$ , соответственно. При расчете  $Q_{св.вр}$  по уравнению (II.231) принималось  $n = 2$ , и поэтому в уравнениях (II.236) — (II.237) было принято  $\sigma_i = 1$ .

Погрешности приведенных в табл. 24 (II) и 25 (II) значений термодинамических функций  $HDO_2$  и  $D_2O_2$  обусловлены теми же причинами, что и в аналогичных расчетах для  $H_2O_2$ . Поэтому для погрешностей значений  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К этих соединений могут быть приняты те же оценки, что и для  $H_2O_2$  (см. стр. 226).

Ранее термодинамические функции  $HDO_2$  и  $D_2O_2$  тем же методом были вычислены Жигером и Лю [1736] в интервале температур 298,15—1500° К. Различие в соответствующих значениях термодинамических функций  $HDO_2$  и  $D_2O_2$ , приведенных в работах [1736] и в табл. 24 (II), 25 (II), обусловлено в основном некоторым различием в принятых значениях молекулярных постоянных.

**HO<sub>2</sub>.** Термодинамические функции гидросупероксида, приведенные в табл. 14 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) для температур 293,15—6000° К. Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. В табл. 46

Таблица 46

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $H_2O_2$ ,  $D_2O_2$ ,  $HDO_2$  и  $HO_2$

| Вещество | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $C'_\Phi$     | $C'_S$ |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|--------|
|          | град       |            |            |            |            | кал/моль·град |        |
| $H_2O_2$ | 5151       | 1899       | 1266       | 5194       | 1822       | -0,0071       | 7,9420 |
| $D_2O_2$ | 3813       | 1396       | 1266       | 3829       | 1363       | 1,0052        | 8,9543 |
| $HDO_2$  | 5172       | 1856       | 1266       | 3820       | 1381       | 1,9452        | 9,8943 |
| $HO_2$   | 5180       | 1870       | 1295       | —          | —          | 1,7630        | 9,7121 |

приведены значения  $\theta_i$ , по которым вычислялись колебательные составляющие термодинамических функций, и постоянные  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , принятые для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора. Поскольку молекула  $HO_2$  должна иметь дублетное основное электронное состояние, в значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ . Возбужденные электронные состояния  $HO_2$  в расчете термодинамических функций гидросупероксида не учитывались.

Основные погрешности значений термодинамических функций, приведенных в табл. 14 (II), обусловлены отсутствием достоверных данных о постоянных молекулы  $HO_2$  (см. стр. 211), пренебрежением в расчете термодинамических функций ангармоничностью колебаний, взаимодействием вращения и колебаний и центробежным растяжением, а также неучетом возбужденных электронных состояний  $HO_2$ . При 298,15; 3000 и 6000° К погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  составляют 0,3; 1,2 и 2 кал/моль·град.

Другие расчеты термодинамических функций гидросупероксида в литературе неизвестны.

**ОН.** Термодинамические функции ОН, приведенные в табл. 11 (II), вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35) в интервале температур 293,15—20 000° К. В расчете учитывались только электронные состояния  $X^2\Pi_i$ ,  $A^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+$  молекулы ОН; состояние  $C^2\Sigma^+$ , имеющее энергию возбуждения около 90 000 см<sup>-1</sup>, не принималось во внимание, поскольку вклад в термодинамические функции, обусловленный этим состоянием, пренебрежимо мал вплоть до 20 000° К (он составляет ~0,001 кал/моль·град в значении  $\Phi_{20\ 000}^*$ ).

Расчет значений  $Q_{\text{кол. вр}}$  и  $T \frac{\partial Q_{\text{кол. вр}}}{\partial T}$  в уравнениях (II.28) и (II.29) для каждого из трех состояний был произведен на БЭСМ. При составлении программы для электронной машины уровни колебательной и вращательной энергии задавались уравнениями с постоянными, приведенными в табл. 41, за исключением уровней колебательной энергии основного состояния с квантовыми числами  $v = 0-9$ , для которых в программу вводились экспериментальные значения  $G_0(v)$ , приведенные в табл. 40. Уровни вращательной энергии ОН в  $X^2\Pi_i$ -состоянии вычислялись по уравнению Хилла и Ван-Флека (I.25), причем суммирование проводилось отдельно по уровням подсостояний  $^2\Pi_{3/2}$  и  $^2\Pi_{1/2}$ . Мультиплетность возбужденных состояний  $A^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+$  учитывалась множителем 2 в выражении для  $Q_{\text{кол. вр}}^{(i)}$ , поскольку расщепление уровней энергии пренебрежимо мало. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для каждого состояния приведена на рис. 9. При вычислении поступательных составляющих термодинамических функций принималось  $A_F = 1,16336$  и  $A_S = 6,13156 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций ОН при  $T < 12\,000^\circ \text{ К}$  составляет приблизительно  $0,01 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Она обусловлена главным образом неточностью физических постоянных. При  $T > 12\,000^\circ \text{ К}$  начинает играть роль

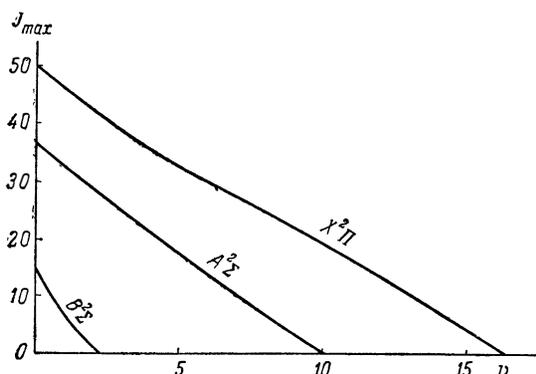


Рис. 9. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для электронных состояний  $X^2\Pi_i$ ,  $A^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+$  молекулы ОН

неточность определения уровней вращательной энергии с большими значениями  $J$  по уравнениям с принятыми значениями постоянных. В частности, сказывается пренебрежение вращательной постоянной  $H_e$  в основном состоянии молекулы ОН. Это приводит к суммарной погрешности порядка  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $\Phi_{20\,000}^*$ . Поскольку возбужденные электронные состояния ОН имеют относительно высокие энергии возбуждения и уровни колебательной энергии ОН в этих состояниях определены экспериментально до пределов схождения, ошибка, вносимая в расчет неточностью молекулярных постоянных возбужденных состояний, незначительна.

Впервые таблица термодинамических функций ОН до  $5000^\circ \text{ К}$  была составлена Джонстоном и Даусоном в 1933 г. [2275] на основании расчета методом непосредственного суммирования по колебательным и вращательным уровням энергии электронных состояний  $X^2\Pi_i$  и  $A^2\Sigma^+$  с использованием рекуррентных формул. Пересчет этой таблицы к новым значениям физических постоянных (как это сделано, по-видимому, в справочниках [3680, 3507, 2142, 3426]) приводит к значениям термодинамических функций ОН, согласующихся с соответствующими значениями табл. 11 (II) в пределах нескольких тысячных  $\text{кал/моль}\cdot\text{град}$ . Расчет термодинамических функций ОН до  $5000^\circ \text{ К}$  был выполнен также Харом и Фридманом [1910] на электронной счетной машине. Расхождения между значениями термодинамических функций ОН в табл. 11 (II) и результатами расчета Хара и Фридмана увеличиваются с температурой и достигают  $0,028 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $\Phi_{5000}^*$ . Это объясняется главным образом тем, что Хар и Фридман в основу расчета положили метод Майера и Гепперт-Майер (см. стр. 90), приводящий к неверным результатам при высоких температурах. В первом издании Справочника расчет термодинамических функций ОН был выполнен по табличному методу Гордона и Барнес до  $6000^\circ \text{ К}$ . Расхождения в значениях  $\Phi_T^*$  гидроксила в первом и настоящем изданиях Справочника не превышают  $0,004 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

После окончания расчета для настоящего Справочника была опубликована работа Бауманна [688], посвященная расчету статистической суммы по внутримолекулярным состояниям молекулы ОН. Бауманн [688], аналогично тому, как это сделано в настоящем Справочнике, составил новое уравнение для колебательных уровней, сходящихся к диссоциационному пределу, вычислил значения  $v_{\text{max}}$  и  $J_{\text{max}}$  для каждого  $v$ , используя потенциальную

функцию Гульберта — Гиршфельдера, и выполнил расчет  $\Phi_T^*/R$  методом непосредственного суммирования на электронной машине для температур 2000, 5000, 6000 и 10000° К. Результаты, полученные Бауманном, хорошо согласуются со значениями термодинамических функций ОН, приведенными в настоящем Справочнике (при 10 000° К расхождение в  $\Phi_T^*$  составляет 0,008 кал/моль·град).

**ОД, ОТ.** Термодинамические функции дейтероксида и тритооксида, приведенные в табл. 21 (II) и 30 (II) для температур от 293,15 до 6000° К, вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) и молекулярным постоянным ОД и ОТ, принятым в табл. 42. Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес (соотношения (II.137) и (II.138)), значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  вычислялись с использованием соотношений, полученных Хачкурузовым и Броунштейном для двухатомных газов, молекулы которых находятся в состоянии  $^2\Pi$  (см. уравнения (II.149) и (II.150)). Поправка на ограничение суммирования по  $J$  в уравнениях (II.137) и (II.138) не учитывалась. Составляющие первого возбужденного электронного состояния  $A^2\Sigma$  молекул ОД и ОТ были учтены в расчете по соотношениям (II.120) — (II.121), т. е. без различия постоянных основного и возбужденного состояний. Значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также постоянных в уравнениях (II.137) и (II.138), принятые в расчетах термодинамических функций ОД и ОТ, приведены в табл. 47.

Таблица 47

Значения постоянных для расчета термодинамических функций ОД, ОТ и ОН<sup>-</sup>

| Вещество        | Состояние   | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0}{T} \cdot 10^6$ | $C_\Phi$            | $C_S$               |
|-----------------|-------------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
|                 |             | град     | —              | —                    | —                    | град <sup>-1</sup> |                            |                     |                     |
| ОД              | $X^2\Pi_i$  | 3914,0   | 16,245         | 2,9834               | 9,80                 | 0,070447           | 5,96                       | -1,1810             | 5,7740              |
| ОТ              | $X^2\Pi_i$  | 3386,2   | 13,66          | 2,502                | 5,5                  | 0,09968            | 6,00                       | 1,4970 <sup>a</sup> | 6,4649 <sup>a</sup> |
| ОН <sup>-</sup> | $X^1\Sigma$ | 6042,92  | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | -5,6099             | 1,3456              |

<sup>a</sup> Приведены соответственно значения  $A_\Phi$  и  $A_S$ .

Погрешности в значениях термодинамических функций ОД и ОТ при  $T < 4000^\circ \text{ К}$  обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных постоянных. При более высоких температурах погрешности термодинамических функций ОД и ОТ, приведенных в табл. 21 (II) и 30 (II), возрастают главным образом из-за отсутствия в расчетах ограничения суммирования по  $J$ . Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  дейтероксида и тритооксида при 298,15, 3000 и 6000° К оцениваются соответственно в 0,003; 0,015 и 0,04 кал/моль·град.

Впервые термодинамические функции ОД были вычислены Мак-Доналдом [2700] в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор ( $\Phi_T^*$  для  $T = 1000$  — 3000° К). Хар и Фридман [1910] вычислили термодинамические функции ОД и ОТ в интервале температур 250—5000° К по методу, аналогичному методу Майера и Гепперт-Майер [285].

Значения  $\Phi_T^*$  дейтероксида, полученные Мак-Доналдом при 1000 и 3000° К, отличаются от соответствующих величин табл. 21 (II) на 0,08 и 0,30 кал/моль·град, что обусловлено учетом ангармоничности колебаний ОД и другими упрощениями в расчетах [2700]. Расхождения в значениях термодинамических функций ОД и ОТ, приведенных в работе Хара и Фридмана [1910] и в настоящем Справочнике при  $T < 3000^\circ \text{ К}$ , существенно меньше. При более высоких температурах эти расхождения растут, достигая в значениях  $\Phi_{5000}^*$  и  $S_{5000}^\circ$  соответственно 0,011 и 0,072 кал/моль·град, вследствие неточности метода Майера и Гепперт-Майер.

**ОН<sup>+</sup>.** Термодинамические функции газа, состоящего из ионов ОН<sup>+</sup>, приведенные в табл. 12 (I), вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35) в интервале температур 293,15—20 000° К по молекулярным постоянным, принятым в табл. 43. Расчет значений  $Q_{\text{кол.вр.}}^{(X)}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол.вр.}}^{(X)}$  для основного электронного состояния  $X^3\Sigma$  был выполнен на электронной счетной машине<sup>1</sup> непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии, которые вводились в расчет при помощи соответствующих уравнений с учетом конечных значений  $v$  и  $J$ . Как показал приближенный расчет, учет мультиплетного расщепления вращательных уровней в основном электронном состоянии ОН<sup>+</sup> по принятым значениям величин  $\epsilon$  и  $\gamma$  (см. табл. 43) приводит уже при комнатной температуре практически к тем же результатам, что и без учета расщепления. Поэтому мультиплетность состояния  $X^3\Sigma^+$  была учтена введением статистического веса 3 в выражение для  $Q_{\text{кол.вр.}}^{(X)}$ .

Состояние  $A^3\Pi$  учитывалось в расчете по уравнениям (II.120), (II.121), т. е. пренебрегая различием колебательных и вращательных постоянных состояний  $X^3\Sigma^-$  и  $A^3\Pi$ , что приводит к заметным ошибкам при температурах выше 10 000° К. Однако величина этих ошибок незначительна по сравнению с общей погрешностью термодинамических функций ОН<sup>+</sup> при таких температурах.

При вычислении поступательных составляющих термодинамических функций ОН<sup>+</sup> постоянные  $A_\Phi$  и  $A_S$  принимались равными 1,16336 и 6,13156 кал/моль·град, соответственно.

Как показано в § 30, молекулярные постоянные ОН<sup>+</sup> содержат заметные ошибки из-за трудностей определения нулевых линий полос, а также из-за недостаточного числа исследованных колебательных уровней. Погрешности в значениях термодинамических функций ОН<sup>+</sup>, обусловленные этими ошибками, быстро растут с температурой. Если учесть также неопределенность связанную с отсутствием данных о возбужденных электронных состояниях (см. стр. 219), то суммарная погрешность в  $\Phi_T^*$  будет составлять 0,03 кал/моль·град при 3000° К и 1,0 кал/моль·град при 20 000° К.

В литературе отсутствуют сведения о других расчетах термодинамических функций ОН<sup>+</sup>.

**ОН<sup>-</sup>.** Термодинамические функции отрицательного иона гидроксила, приведенные в табл. 13 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по молекулярным постоянным ОН<sup>-</sup>, принятым в табл. 43. Значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в формулах для расчета термодинамических функций ОН<sup>-</sup>, а также величины  $\theta$  приведены в табл. 47.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций ОН<sup>-</sup> обусловлены неточностью принятых значений молекулярных постоянных и приближенным характером расчета. Они составляют 0,05; 0,15 и 0,25 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  при температурах 298,15; 3000 и 6000° К соответственно.

В литературе отсутствуют сведения о других расчетах термодинамических функций ОН<sup>-</sup>.

## § 32. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В настоящем параграфе не принимается во внимание разность между термохимическими величинами соединений природной изотопной смеси водорода и соединений протия, так как она значительно меньше погрешностей рассматриваемых величин.

**Н<sub>2</sub>О(газ).** Подробный анализ результатов калориметрических измерений теплоты сгорания водорода в кислороде, выполненных до 1931 г., приведен в работах Быховского и Россини [813] и Россини [3491].

Наиболее точное измерение теплоты образования жидкой воды было выполнено Россини [3491]. Найденная в работе [3491] величина  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{H}_2\text{O жидк.}) = -68,313 \pm 0,010$  ккал/моль впоследствии была уточнена Россини [3499, 4122] в результате учета поправок на неидеальность исследованной системы и уточнения значений атомных весов и физических постоянных. Полученное Россини в работе [4122] значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{H}_2\text{O, жидк.}) =$

<sup>1</sup> Поскольку молекулярные постоянные ОН<sup>+</sup> известны с небольшой точностью, использование электронной машины в данном случае обусловлено лишь необходимостью применения непосредственного суммирования для расчета термодинамических функций при высоких температурах.

$= -68,317 \pm 0,010$  ккал/моль принято в справочнике Бюро стандартов США [3508]. Наиболее точное значение теплоты испарения воды  $\Delta H^{\circ}v_{298,15}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , жидк.)  $= 10\,519 \pm \pm 0,002$  ккал/моль было найдено Осборном, Стимсоном и Джиннингсом [3149].

Принятое в настоящем Справочнике значение теплоты образования паров воды основано на приведенных выше значениях теплоты образования жидкой воды и теплоты ее испарения:

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15} (\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) = -57,798 \pm 0,010 \text{ ккал/моль.}$$

Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0 (\text{H}_2\text{O}) = 219,361 \pm 0,035 \text{ ккал/моль.}$$

**D<sub>2</sub>O (газ).** В 1935 г. Флод и Тронстад [1568] впервые определили отношение теплот образования D<sub>2</sub>O (жидк.) и H<sub>2</sub>O (жидк.) путем измерения теплоты взрыва смесей D<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> в калориметрической бомбе. Флод и Тронстад нашли, что это отношение при 298,15° К равно  $1,027 \pm 0,003$ .

Россини, Ноултон и Джонстон [3506] также определили отношение теплот образования D<sub>2</sub>O (жидк.) и H<sub>2</sub>O (жидк.), сжигая водород и дейтерий в токе кислорода при постоянном давлении. В результате выполненных измерений была найдена величина, равная  $1,03068 \pm \pm 0,00029$ . Используя принятое в настоящем Справочнике значение теплоты образования H<sub>2</sub>O (жидк.) и полученную Россини Ноултоном и Джонстоном величину отношения теплот образования D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, находим:  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$  (D<sub>2</sub>O, жидк.)  $= -70,413 \pm 0,023$  ккал/моль.

Кроме величины отношения теплот образования D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, в работе [3506] было найдено также отношение теплот испарения D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, равное  $1,03145 \pm 0,00075$  при 298,15° К, которое вместе с приведенным значением теплоты испарения H<sub>2</sub>O приводит к значению  $\Delta H^{\circ}v_{298,15}$  (D<sub>2</sub>O)  $= 10,850 \pm 0,009$  ккал/моль.

Основанное на результатах калориметрических измерений [3506] значение теплоты образования газообразной окиси дейтерия

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15} (\text{D}_2\text{O}, \text{газ}) = -59,563 \pm 0,025 \text{ ккал/моль,}$$

принято в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации, равное

$$D_0 (\text{D}_2\text{O}) = 222,911 \pm 0,040 \text{ ккал/моль,}$$

находится в прекрасном согласии со значением  $222,925 \pm 0,037$  ккал/моль, вычисленным по уравнению (IV.17) на основании принятых в Справочнике значений  $D_0(\text{H}_2\text{O})$  и колебательных постоянных H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O.

**HDO (газ), НТО (газ), DTO (газ), T<sub>2</sub>O (газ).** Теплоты образования HDO, НТО, DTO и T<sub>2</sub>O экспериментально не определялись. Ниже приводятся значения энергий диссоциации этих соединений, вычисленные по уравнению (IV.17) на основании принятых значений  $D_0$  (H<sub>2</sub>O) и колебательных постоянных H<sub>2</sub>O, HDO, НТО, DTO, T<sub>2</sub>O:

$$D_0 (\text{HDO}) = 221,083 \pm 0,040 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0 (\text{НТО}) = 221,833 \pm 0,040 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0 (\text{DTO}) = 223,672 \pm 0,040 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0 (\text{T}_2\text{O}) = 224,469 \pm 0,040 \text{ ккал/моль.}$$

Эти значения энергий диссоциации принимаются в настоящем Справочнике. Им соответствуют следующие значения теплот образования:

$$\Delta H^{\circ}f_0 (\text{HDO}, \text{газ}) = -57,927 \pm 0,050 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^{\circ}f_0 (\text{НТО}, \text{газ}) = -58,276 \pm 0,050 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^{\circ}f_0 (\text{DTO}, \text{газ}) = -59,210 \pm 0,050 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^{\circ}f_0 (\text{T}_2\text{O}, \text{газ}) = -59,606 \pm 0,050 \text{ ккал/моль.}$$

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (газ), D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(газ), HDO<sub>2</sub>(газ).** Результаты измерений теплоты образования жидкой перекиси водорода, полученные в ранних работах [1536, 1537, 3980, 3981, 774, 782, 783, 1581, 2504, 1992], недостаточно точны. Наиболее точные значения теплоты образования

перекиси водорода были получены в результате измерений теплоты разложения жидкой  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>1</sup>. Матесон и Маас [2802] измерили теплоту разложения 97,15- и 38,05%-ных растворов перекиси водорода и на основании этих измерений вычислили теплоту разложения 100%-ной перекиси водорода  $\Delta H_{293} = -23,45$  ккал/моль. Таким же методом Рот, Гро и Мейхснер [3527] получили практически совпадающее с предыдущим значение  $\Delta H_{293} = -23,48$  ккал/моль. Фонтана [1579] измерил теплоту разложения разбавленного раствора перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 8880 \text{H}_2\text{O}$ ) и получил величину, подтвердившую результаты измерений Рота и др. [3527]. На основании данных измерений, приведенных в работах [2802, 3527], Жигер [1728] рекомендовал значение  $\Delta H_{293} = -23,47$  ккал/моль. Значительно отличающееся значение  $\Delta H_{298} = -24,3$  ккал/моль было получено Медаром [2834]. Однако детали этого экспериментального исследования, а следовательно, и надежность величины, рекомендованной Медаром, остаются неясными.

Обстоятельные исследования термодинамических свойств перекиси водорода и дейтерия, в том числе определение теплот их образования, были выполнены Жигером с сотрудниками [1728, 1573, 1737, 1736, 1738]. В работе Жигера, Мориссетта, Олмоса и Кюпа [1738] были измерены теплоты разложения чистых  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}_2$  и их растворов. В этой же работе были измерены теплоты испарения перекисей, теплоты их смешения с водой и теплоемкости растворов перекисей. Таким образом, в одной серии экспериментов были получены все данные необходимые для вычисления теплот образования газообразных перекисей водорода и дейтерия в стандартных условиях. Кроме того, в этой работе впервые были исследованы теплоты разложения не только растворов, но и 100%-ных перекисей. Жигер и др. [1738] для теплот разложения жидких  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}_2$  получили значения:  $-23,44 \pm 0,02$  ккал/моль и  $-23,41 \pm 0,02$  ккал/моль, которым соответствует

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ жидк.}) = -44,88 \pm 0,03 \text{ ккал / моль,}$$

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{D}_2\text{O}_2, \text{ жидк.}) = -47,02 \pm 0,06 \text{ ккал / моль.}$$

Теплоты испарения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}_2$  при 298,15° К, согласно [1738], равны  $12,34 \pm 0,03$  и  $12,51 \pm 0,05$  ккал/моль, соответственно.

На основании этих величин для теплот образования газообразных перекисей  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}_2$  получаются значения

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ газ}) = -32,54 \pm 0,04 \text{ ккал / моль,}$$

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{D}_2\text{O}_2, \text{ газ}) = -34,51 \pm 0,08 \text{ ккал / моль,}$$

которые приняты в Справочнике. Этим значениям соответствуют

$$D_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 252,282 \pm 0,07 \text{ ккал / моль,}$$

$$D_0(\text{D}_2\text{O}_2) = 256,137 \pm 0,09 \text{ ккал / моль.}$$

Энергия диссоциации  $\text{D}_2\text{O}_2$ , вычисленная по уравнению (IV.17) на основании принятых значений  $D_0(\text{H}_2\text{O}_2)$  и колебательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}_2$ , равна  $256,10 \pm 0,20$  ккал/моль, что хорошо согласуется с принятым в Справочнике значением.

Принятое в Справочнике значение

$$D_0(\text{HDO}_2) = 254,15 \pm 0,26 \text{ ккал / моль}$$

вычислено по уравнению (IV.17) на основании принятых значений  $D_0(\text{H}_2\text{O}_2)$  и колебательных постоянных  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HDO}_2$ . Соответствующее ему значение теплоты образования равно

$$\Delta H^{\circ f}_0(\text{HDO}_2, \text{ газ}) = -32,007 \pm 0,28 \text{ ккал / моль.}$$

<sup>1</sup> Результаты определений теплоты образования перекиси водорода другими методами приведены в справочнике Быховского и Россини [813]. Обзор работ по определению теплоты образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеется также в книге Шамба, Сеттерфида и Вентурса [460].

**HO<sub>2</sub>(газ).** Рядом авторов предпринимались попытки рассчитать энергию диссоциации D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>). В работах Уолша [4137] и Фонера и Хадсона [1575] подробно проанализированы результаты оценок D(H—O<sub>2</sub>), выполненных различными авторами. В настоящем Справочнике рассматриваются лишь основные работы, посвященные этому вопросу.

Боденштейн и Шенк [855], изучая реакцию взаимодействия хлора с водородом в присутствии кислорода, пришли к заключению, что замедление этой реакции вызывается образованием радикала HO<sub>2</sub>, и оценили значение D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>) равным 40 ккал/моль. Хабер и Уэйсс [1914] по результатам исследования системы Fe<sup>++</sup>—Fe<sup>+++</sup>—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> нашли, что D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>) ≅ 50 ккал/моль. Брей [913] сопоставлением HO<sub>2</sub> с HOCl оценил D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>) в 51 ккал/моль.

Уолш [4137], подвергнув детальному анализу результаты оценок значения D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>), пришел к заключению, что энергия диссоциации связи H—O<sub>2</sub> должна быть значительно выше 50 ккал/моль, и, используя различные данные для галогенов, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нашел, что D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>) должна быть примерно равна 60 ккал/моль.

Таким образом, значения D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>), оцененные различными авторами, лежат в пределах от 40 до 60 ккал/моль.

В 1955 г. Фонер и Хадсон [1575] определили потенциал появления иона HO<sub>2</sub><sup>+</sup> из H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15,41 ± 0,1 эв) и потенциал ионизации HO<sub>2</sub> (11,53 ± 0,1 эв). Эти исследователи показали, что в случае диссоциативной ионизации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> кинетическую энергию продуктов реакции можно считать равной нулю, и вычислили D<sub>0</sub>(H—HO<sub>2</sub>) = 3,88 эв = 89,5 ккал/моль. Используя это значение и известные термодимические данные для H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [3854], Фонер и Хадсон [1575] нашли D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>) = 2,04 ± 0,1 эв = 47 ± 2 ккал/моль. С этой величиной хорошо согласуются оценки Хабера и Уэйсса [1914], Брея [913] и более поздняя оценка Робертсона [3452] (46 ± 7 ккал/моль), основанная на результатах исследования процессов ионизации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> методом электронного удара<sup>1</sup>. Расчет, основанный на термодимических данных, принятых в настоящем Справочнике, и значения D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>), вычисленном Фонером и Хадсоном [1575], приводит к значению

$$D_0(\text{HO}_2) = 165 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Принятому значению энергии диссоциации HO<sub>2</sub> соответствует<sup>2</sup>

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{HO}_2, \text{газ}) = 4,606 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

**ОН (газ).** Энергия диссоциации гидроксила определялась неоднократно различными методами. Результаты определений этой величины, опубликованные до 1950 г., были обстоятельно рассмотрены Дамкёлером и Эдзе [1259, 1464]. Однако после опубликования этих обзоров были получены новые данные, позволившие определить значение D<sub>0</sub>(OH) с гораздо большей точностью. В табл. 48 дана краткая сводка значений D<sub>0</sub>(OH), полученных разными исследователями до 1960 г.

Наиболее точные результаты, полученные при исследовании фотолиза паров воды под действием возбужденных атомов ртути, сообщаются в работе Ричмейера, Зенфтлебена и Пасторфа [3439]. Дамкёлер и Эдзе [1259, 1464] показали, что данные, приведенные в работе [3439], позволяют установить верхний предел возможных значений энергии диссоциации гидроксила, равный 104,8 ккал/моль, а также нашли, что на основании результатов исследования фотохимической диссоциации паров перекиси водорода [4039] может быть найдена нижняя граница D<sub>0</sub>(OH), равная 101,8 ккал/моль.

В работах [4307, 282, 295, 299] измерялись давления взрывов смесей водорода с кислородом. Сравнение вычисленных значений давлений взрывов с найденными экспериментально позволяет определить тепловой эффект реакции диссоциации H<sub>2</sub>O → OH + <sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Отклонение условий проведения опытов от адиабатических привело к тому, что полученные в работах [4307, 282] величины D<sub>0</sub>(OH) оказались завышенными (см. [295, 299]). В работе Медведева, Коробова и Байбуза [295, 299] опыты проводились в условиях, более близких к адиабатическим, и было найдено D<sub>0</sub>(OH) = 102,2 ± 1,0 ккал/моль.

<sup>1</sup> Со значением D<sub>0</sub>(H—O<sub>2</sub>), полученным Фонером и Хадсоном, согласуются также данные Скороходова и др. [379], определивших тепловой эффект реакции: H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (жидк.) → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (жидк.) + O<sub>2</sub> (газ).

<sup>2</sup> В обзоре Грея [1846] на основании данных Фонера и Хадсона принято значение ΔH<sup>°</sup>f<sub>0</sub>(HO<sub>2</sub>, газ) = 4,9 ± 4 ккал/моль.

Результаты определений энергии диссоциации гидроксила <sup>a</sup>

| Авторы                               | Год опубликования | Метод определения   | $D_0(\text{OH})$ ,<br>ккал/моль     |
|--------------------------------------|-------------------|---|-------------------------------------|
| Зенфтлебен, Ререн [3683]             | 1926              | Фотолиз паров воды под действием возбужденных атомов ртути  | ~106                                |
| Гавиола, Вуд [1660]                  | 1928              | То же   | ~99                                 |
| Бонхёффер, Рейхард [861]             | 1928              | Измерение концентрации OH, образующегося при реакции $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{OH}$ , по спектрам поглощения | $103,3 \pm 2,5$                     |
| Юри, Дауси, Райс [4039]              | 1929              | Фотохимическая диссоциация перекиси водорода $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$                                       | $102,7 \pm 0,9$                     |
| Бейтс [678]                          | 1931              | Экстраполяция уровней колебательной энергии OH по спектральным данным   | ~117                                |
| Воль и Мага [4307]                   | 1932              | Метод взрыва  | $105,7$                             |
| Ричмейер, Зенфтлебен, Пасторф [3439] | 1934              | Фотолиз паров воды под действием возбужденных атомов ртути  | $103,8 \pm 1,0^b$                   |
| Танака, Коана [3924]                 | 1934              | Экстраполяция уровней колебательной энергии OH по спектральным данным   | $103,9 \pm 6,4$<br>$104,7 \pm 1,0$  |
| Льюис, Эльбе [282]                   | 1935              | Метод взрыва  |                                     |
| Авраменко, Кондратьев [59]           | 1937              | Измерение концентрации OH, образующегося при реакции $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{OH}$ , по спектрам поглощения | $103,3 \pm 0,5$<br>$100,7 \pm 0,65$ |
| Дуайр, Олденберг [1433]              | 1944              | То же   | $103,3 \pm 1,0$                     |
| Пурмаль и Фрост [340]                | 1952              | » »   |                                     |
| Гейдон [1668]                        | 1953              | Экстраполяция уровней колебательной энергии OH по спектральным данным   | $103,0 \pm 4,5$<br>$102,2 \pm 1,0$  |
| Медведев, Коробов, Байбуз [295, 299] | 1954              | Метод взрыва  |                                     |
| Хорнбек [2125]                       | 1955              | Экстраполяция уровней колебательной энергии OH по спектральным данным   | $106,8$                             |
| Барроу [645]                         | 1956              | То же   | $101,36 \pm 0,3$                    |

<sup>a</sup> В отдельные результаты внесены поправки, учитывающие принятые в настоящем Справочнике значения теплот образования одноатомного водорода и кислорода.

<sup>b</sup> Пересчитано Дамкёлером и Эдзе [1259, 1464].

Бонхёффер и Рейхард [861], Авраменко и Кондратьев [59], Дуайр и Олденберг [1433] и Пурмаль и Фрост [340] измерили интенсивность спектра поглощения гидроксила образующегося по реакции  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{OH}$ , и при помощи уравнения изохоры Вант-Гоффа вычислили тепловой эффект этой реакции. В течение длительного времени наиболее точной считалась работа Дуайра и Олденберга [1433], в которой было получено значение  $D_0(\text{OH}) = 100,7 \pm 0,65$  ккал/моль. Пурмаль и Фрост [340] учли влияние градиента температуры по длине реакционной трубки, что явилось существенным уточнением по сравнению с работой Дуайра и Олденберга [1433].

До недавнего времени в литературе не было данных, позволяющих провести достаточно точную экстраполяцию уровней колебательной энергии гидроксила и вычислить таким образом его энергию диссоциации. Этим обстоятельством объясняется низкая точность ве-

личин, полученных при помощи экстраполяции в работах Бейтса [678], Танака и Коана [3924], Гейдона [1668] и Хорнбека [2125].

В 1956 г. Барроу [652, 645] выполнил детальное исследование полос системы  $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  в спектре гидроксидла. Им были изучены переходы на высокие колебательные уровни состояния  $A^2\Sigma^+$  со значениями колебательного квантового числа  $4 \leq v' \leq 9$ . Короткая экстраполяция (около  $280 \text{ см}^{-1}$ ) приводит к диссоциационному пределу при  $v'_{\text{max}} = 10$ . Поскольку состояние  $A^2\Sigma^+$  коррелирует с  $O(^1D) + H(^2S)$ , эти данные позволяют определить энергию диссоциации ОН в основном электронном состоянии, равную  $35450 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ , или  $101,36 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ . К такому же значению энергии диссоциации ОН приводят данные, полученные Барроу для  $B^2\Sigma^+$ -состояния. Рекомендованная Барроу [645] величина

$$D_0(\text{ОН}) = 101,36 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$$

является наиболее точной из имеющихся в литературе и принимается в Справочнике. Принятому значению энергии диссоциации ОН соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{ОН, газ}) = 9,259 \pm 0,32 \text{ ккал/моль.}$$

**OD (газ), OT (газ).** Экстраполяция уровней колебательной энергии радикала OD позволяет получить лишь весьма приближенное значение  $D_0(\text{OD})$ , так как имеющиеся данные определяют энергию лишь первых четырех колебательных уровней OD в состоянии  $X^2\Pi_i$  (см. стр. 215). Оура [3154, 3155] вычислил таким путем  $D_0(\text{OD}) \approx 98 \text{ ккал/моль}$ . Более надежные значения энергий диссоциации радикалов OD и OT равны

$$D_0(\text{OD}) = 102,785 \pm 0,3 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{OT}) = 103,4 \pm 0,3 \text{ ккал/моль.}$$

Эти значения были вычислены по уравнению (IV.17) на основании принятых в Справочнике значений  $D_0(\text{ОН})$  и колебательных постоянных ОН, OD и OT. Указанные значения  $D_0(\text{OD})$  и  $D_0(\text{OT})$  принимаются в настоящем Справочнике. Соответствующие им значения теплот образования равны

$$\Delta H^\circ f_0(\text{OD, газ}) = 8,739 \pm 0,3 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{OT, газ}) = 8,525 \pm 0,3 \text{ ккал/моль.}$$

**ОН<sup>+</sup>(газ).** Манн, Гастролид и Тейт [2762] измерили потенциал появления иона гидроксидла ОН<sup>+</sup> при диссоциативной ионизации молекул Н<sub>2</sub>О под действием электронных ударов. Найденному в работе [2762] значению потенциала появления иона ОН<sup>+</sup> ( $18,7 \pm 0,2 \text{ эв}$ ) соответствует потенциал ионизации гидроксидла  $I(\text{ОН}) = 13,38 \text{ эв}^1$ . В аналогичном исследовании Линдемана и Гаффи [2616] было получено весьма близкое значение потенциала появления иона ОН<sup>+</sup>, равное  $18,59 \pm 0,08 \text{ эв}$ , которому соответствует  $I(\text{ОН}) = 13,31 \text{ эв}^2$ .

Фонер и Хадсон [1576] измерили потенциал ионизации ОН прямым методом. Молекулы гидроксидла, образующиеся при разряде в парах воды или перекиси водорода, поступали в ионизационную камеру масс-спектрометра. Сравнение интенсивностей ионных токов ОН<sup>+</sup> и стандарта Ag<sup>+</sup> при различных энергиях электронов привело к значению потенциала ионизации гидроксидла, равному  $13,18 \pm 0,1 \text{ эв}$  или  $304 \text{ ккал/моль}$ . В работе [1576] был также измерен потенциал появления иона ОН<sup>+</sup> при диссоциативной ионизации молекул Н<sub>2</sub>О. Найденная величина ( $18,19 \pm 0,1 \text{ эв}$ ) значительно отличается от значений, полученных в работах [2762, 2616].

В Справочнике принимается значение потенциала ионизации гидроксидла

$$I(\text{ОН}) = 13,18 \pm 0,2 \text{ эв} = 304 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

<sup>1</sup> В работе [2762] приводится значение  $I(\text{ОН}) = 13,6 \text{ эв}$ , рекомендованное также в обзорах Гейдона [1668] и Притчарда [3330]. Приведенное в тексте значение  $I(\text{ОН})$  вычислено по результатам измерений Манна, Гастролида и Тейта [2762] с учетом принятого в Справочнике значения  $D_0(\text{ОН})$ .

<sup>2</sup> По вычислениям авторов Справочника. В работе [2616] приводится значение  $I(\text{ОН}) = 13,53 \text{ эв}$ .

полученное Фонером и Хадсоном [1576]. Это значение согласуется, в пределах ошибок, со значениями, найденными в работах [2762, 2616]. Принятому значению  $I(\text{OH})$  соответствуют теплота образования иона  $\text{OH}^+$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{OH}^+, \text{газ}) = 313,259 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и энергия диссоциации иона  $\text{OH}^+$  на  $\text{O}^+ + \text{H}$

$$D_0(\text{OH}^+) = 111,412 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{OH}^-(\text{газ})$ .** До последнего времени значение сродства гидроксила к электрону было известно лишь по различным оценкам, сделанным на основании расчетов энергии кристаллических решеток [1828, 1832] или на основании гипотез относительно связи максимумов поглощения гидратированных ионов с соответствующими величинами сродства к электрону [3346] и закономерностей в значениях сродства к электрону различных атомов и радикалов (см. обзор Притчарда [3330]).

В работах Сагдена с сотрудниками [3780, 3781, 3163] были предприняты попытки определить экспериментально величину  $A(\text{OH})$  на основании измерения концентрации свободных электронов в пламенах, содержащих щелочные металлы и вычисления констант равновесия реакции  $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH} + e^-$ . Пейдж [3163], выполнивший большую часть этих измерений, обработал полученные им данные совместно с результатами предыдущих исследований [3780, 3781] и нашел для  $A(\text{OH})$  значение  $-65 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ . В результате анализа упомянутых выше косвенных определений величины  $A(\text{OH})$  Пейдж показал, что ввиду неточности этих оценок они позволяют только сделать вывод, что величина  $A(\text{OH})$  лежит в пределах от  $-45$  до  $-85 \text{ ккал/моль}$ , причем значение  $-65 \text{ ккал/моль}$  наиболее вероятное. Следует, однако, отметить, что найденное в работах [3780, 3781, 3163] значение  $A(\text{OH})$  существенно зависит от правильности определения механизма образования электронов в пламени, а также величины парциального давления гидроксила в пламени.

Смит и Бранскомб [3796] предприняли попытку определить величину  $A(\text{OH})$  непосредственно, используя развитый ими метод фотоотрыва электрона от отрицательных молекулярных газообразных ионов. В кратком сообщении, опубликованном в 1955 г. [3796], они привели величину порога фотоионизации  $\text{OH}^-$ , найденную при исследовании зависимости фототока от длины волны в области 4000—8000 Å в пучке  $\text{OH}^-$ , полученном из анода тлеющего разряда низкого давления в парах  $\text{H}_2\text{O}$ . Найденный Смитом и Бранскомбом порог соответствовал энергии в 1,75 эв (или примерно 40 ккал/моль). В дальнейшем эти исследователи, насколько известно авторам Справочника, не опубликовали подробного изложения работы и нигде не приводят величины  $A(\text{OH})$ , полученной на основании этого исследования.

Следует отметить, что на примере молекулы  $\text{O}_2^-$  [1018] очевидно, что связь величины порога фотоотрыва с величиной сродства к электрону не однозначна главным образом из-за полного отсутствия спектроскопических данных об энергетических уровнях газообразных молекулярных отрицательных ионов. Поэтому на основании опубликованных данных трудно судить о том, насколько надежна величина  $A(\text{OH})$ , соответствующая порогу фотоионизации, найденному Смитом и Бранскомбом. Следует, однако, отметить, что в опубликованной в 1960 г. работе [2447а], посвященной вопросам поглощения электромагнитных волн в пламенах, Сагден отдает предпочтение более низкой величине  $A(\text{OH})$ , соответствующей измерениям Смита и Бранскомба.

В настоящем Справочнике принимается

$$A(\text{OH}) = -40 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{OH}^-, \text{газ}) = -30,741 \pm 5 \text{ ккал/моль}$  и энергия диссоциации  $\text{OH}^-$  на  $\text{O}^- + \text{H}$

$$D_0(\text{OH}^-) = 107,56 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 49

Принятые значения (в кал/моль) термохимических величин соединений водорода и его изотопов с кислородом в газообразном состоянии

| Вещество                      | $D_0$ или $I$        | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| H <sub>2</sub> O              | 219 361              | -57 110              | -57 786                     | -57 798                     | 2328                           | 2368                           |
| HDO                           | 221 083              | -57 927              | -58 614                     | -58 631                     | 2332                           | 2372                           |
| D <sub>2</sub> O              | 222 911              | -58 850              | -59 543                     | -59 563                     | 2340                           | 2381                           |
| HTO                           | 221 833              | -58 276              | -58 965                     | -58 976                     | 2335                           | 2376                           |
| DTO                           | 223 672              | -59 210              | -59 903                     | -59 919                     | 2345                           | 2386                           |
| T <sub>2</sub> O              | 224 469              | -59 606              | -60 296                     | -60 308                     | 2353                           | 2394                           |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 252 282              | -31 044              | -32 521                     | -32 540                     | 2547                           | 2598                           |
| HDO <sub>2</sub>              | 254 150              | -32 007              | -33 439                     | -33 459                     | 2607                           | 2661                           |
| D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 256 137              | -33 089              | -34 486                     | -34 510                     | 2656                           | 2711                           |
| HO <sub>2</sub>               | 165 000              | 4 606                | 3 942                       | 3 933                       | 2368                           | 2411                           |
| OH                            | 101 360              | 9 259                | 9 318                       | 9 319                       | 2071                           | 2107                           |
| OD                            | 102 785              | 8 739                | 8 828                       | 8 824                       | 2115                           | 2151                           |
| OT                            | 103 400              | 8 525                | 8 627                       | 8 628                       | 2133                           | 2169                           |
| OH <sup>+</sup>               | 304 000 <sup>a</sup> | 313 259              | 314 744                     | 314 768                     | 2041                           | 2075                           |
| OH <sup>-</sup>               | 40 000 <sup>b</sup>  | -30 741              | -32 170                     | -32 195                     | 2039                           | 2074                           |

<sup>a</sup> Приведено значение энергии ионизации OH.

<sup>b</sup> Приведено значение энергии отрыва электрона от иона OH<sup>-</sup>.

## Глава VIII

# ФТОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ

(F, F<sup>-</sup>, F<sub>2</sub>, FO, F<sub>2</sub>O)

В настоящей главе рассматриваются одноатомный и двухатомный фтор ион фтора (F<sup>-</sup>) и соединения фтора с кислородом (FO и F<sub>2</sub>O) в газообразном состоянии. В литературе имеются сведения о существовании в определенных условиях следующих соединений фтора с кислородом: F<sub>2</sub>O, FO, F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все эти соединения малоустойчивы и в восстановительных условиях немедленно распадаются со взрывом. Наиболее устойчивым соединением фтора с кислородом при комнатной температуре является двухфтористый кислород F<sub>2</sub>O, химические и физические свойства которого изучены достаточно полно [356]. Соединения F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стабильны только при низких температурах: F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 121° К распадается на F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, а F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — на элементы при 190° К [2410].

Из отмеченных выше соединений фтора с кислородом в Справочнике рассмотрены FO и F<sub>2</sub>O, поскольку остальные кислородные соединения фтора нестабильны. Приведенные в Справочнике данные достаточны для расчета термодинамических свойств системы F<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>, особенно при высоких температурах. Нужно отметить, что соединения фтора с кислородом

не характерны для этих элементов, и при высоких температурах или в присутствии других элементов они термодинамически неустойчивы.

Соединения фтора с Cl, Br, J, H, S, N, P, C, Si, Pb, B, Al, Be, Mg, Hg, Li, Na и K рассматриваются в последующих главах.

Таблица 50

Уровни энергии атома F и иона F<sup>-</sup>

| Атом           | Состояние                                       |                               | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|----------------|---|-------------------------------|--------------------|---------------------------|
|                | электронная конфигурация                        | терм                          |                    |                           |
| F              | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> | 4                  | 0                         |
|                | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 2                  | 404                       |
| F <sup>-</sup> | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> | <sup>1</sup> S                | 1                  | 0                         |

денные электронные состояния атома фтора из его основного <sup>2</sup>P-состояния превышают 100 000 см<sup>-1</sup>, поэтому эти состояния в Справочнике не рассматриваются. В табл. 50 приведены энергии возбуждения и статистические веса двух компонентов основного состояния атома фтора, принятые по справочнику Мур [2941].

F<sup>-</sup>. Отрицательный ион одноатомного фтора в основном состоянии имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>, которой соответствует один терм <sup>1</sup>S. По аналогии с изoelekтронным атомом Ne энергии перехода в возбужденные состояния иона F<sup>-</sup> должны превышать 100 000 см<sup>-1</sup>. Поскольку потенциал ионизации F<sup>-</sup> существенно ниже этой величины (см. стр. 244), можно предполагать, что рассматриваемый ион, так же как отрицательные ионы других галогенов, не имеет стабильных возбужденных состояний. Это предположение находит подтверждение в неудаче попыток получить спектры отрицательно заряженных одноатомных ионов галогенов.

F<sub>2</sub>. Молекула F<sub>2</sub> имеет основное электронное состояние <sup>1</sup>Σ. Определение постоянных F<sub>2</sub> в основном электронном состоянии встречает существенные трудности в связи с тем, что спектр поглощения фтора в видимой и ближней ультрафиолетовой областях (в отличие

### § 33. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

F. Атом фтора в основном состоянии <sup>2</sup>P имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>. Энергии перехода в возбуж-

Таблица 51

Принятые значения молекулярных постоянных  $F_2$  и FO

| Молекула | Состояние   | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$  | $B_e$            | $\alpha_1$         | $D_0 \cdot 10^6$ | $r_e$ |
|----------|-------------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|------------------|-------|
|          |             | см <sup>-1</sup> |                 |                  |                    |                  | А     |
| $F_2$    | $X^1\Sigma$ | 924 <sup>а</sup> | 16 <sup>а</sup> | 0,891            | 0,017 <sup>б</sup> | 3,3 <sup>в</sup> | 1,418 |
| FO       | $X^2\Pi^r$  | 900 <sup>д</sup> | —               | 1,0 <sup>д</sup> | —                  | —                | 1,4   |

<sup>а</sup> Вычислено из  $\Delta G_{1/2}$  и  $D_0(F_2)$ .<sup>г</sup> Принято по аналогии с ClO.<sup>б</sup> Вычислено по формуле (I.38).<sup>д</sup> Оценка.<sup>в</sup> Вычислено по формуле (I.36a).

от спектров поглощения других галогенов) не имеет полосатой структуры, спектр поглощения в вакуумном ультрафиолете обусловлен переходами в высокие возбужденные состояния с уровня  $v'' = 0$ , а спектр испускания связан с переходами между высокими возбужденными состояниями. Поэтому сведения о молекулярных постоянных  $F_2$  в состоянии  $X^1\Sigma$  основаны главным образом на данных, полученных при изучении спектра комбинационного рассеяния газообразного фтора<sup>1</sup>.

Спектр комбинационного рассеяния  $F_2$  был получен Андрийчуком [559, 560], этот спектр состоит из основной частоты ( $\Delta G_{1/2} = 891,85 \pm 0,4$  см<sup>-1</sup>) и чисто вращательного спектра. В результате анализа вращательного спектра Андрийчук [560] определил значение вращательной постоянной молекулы  $F_2$  в  $X^1\Sigma$ -состоянии:  $B_0 = 0,8828 \pm 0,0010$  см<sup>-1</sup> [560]. Межатомное расстояние  $r_{F-F} = 1,4177 \pm 0,001$  Å, соответствующее этому значению вращательной постоянной, хорошо согласуется с найденным методом дифракции электронов [3473].

Результаты исследования спектра комбинационного рассеяния не позволяют определить постоянную ангармоничности колебаний  $\omega_e x_e$  (а следовательно, и частоту колебания  $\omega_e$ ), а также постоянную взаимодействия вращения и колебания  $\alpha_1$ . В связи с этим ряд исследователей выполнил оценку указанных величин для последующего расчета термодинамических функций фтора. Поскольку для молекул Cl<sub>2</sub> и ClF линейная экстраполяция по уровням колебательной энергии основного состояния приводит к значениям энергий диссоциации, близким к найденным экспериментально, постоянная ангармоничности и частота колебания  $F_2$  могут быть вычислены совместным решением уравнений (I.40).

Впервые оценка величины  $\omega_e x_e$  на основании использования этих соотношений была выполнена Бутковым и Розенбаумом [114]. Однако авторы этой работы использовали в расчете неверное значение энергии диссоциации  $F_2$ . Хачкурузов [436], а затем Рис [3414] вычислили значения  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , принимая  $\Delta G_{1/2} = 891,85$  см<sup>-1</sup> и  $D_0(F_2) = 37$  ккал/моль (см. стр. 246), и получили практически совпадающие значения (в см<sup>-1</sup>):  $\omega_e = 924$ ,  $\omega_e x_e = 16$  [436] и  $\omega_e = 923$ ,  $\omega_e x_e = 15$  [3414].

Эванс с соавторами [1514] и Поттер [3313] использовали для расчета термодинамических функций  $F_2$  значения  $\omega_e = 919$  и  $\omega_e x_e = 13,6$  см<sup>-1</sup>, вычисленные Харом и Беккетом<sup>2</sup>. В Справочнике принимаются (см. табл. 51) значения частоты колебания и постоянной ангармоничности, предложенные Хачкурузовым [436], поскольку методика оценки, выполненной Харом и Беккетом, неизвестна, а величины, найденные Рисом [3414], практически

<sup>1</sup> Молекулы галогенов имеют в видимой области сплошной спектр поглощения, к которому с длинноволновой стороны примыкает полосатый спектр. По мере перехода от J<sub>2</sub> к Cl<sub>2</sub> протяженность полосатого спектра уменьшается и у F<sub>2</sub> он отсутствует. Этот эффект обусловлен сдвигом минимума потенциальной кривой возбужденного  $^3\Pi_{0+}$ -состояния относительно минимума потенциальной кривой  $X^1\Sigma$ -состояния при переходе от J<sub>2</sub> к F<sub>2</sub>.

Можно предполагать (см. [3414]), что полосатый спектр F<sub>2</sub>, соответствующий переходам с высоких колебательных уровней состояния  $X^1\Sigma$  в состояние  $^3\Pi_{0+}$ , должен лежать в ближней инфракрасной области.

<sup>2</sup> Работа Хара и Беккетта не опубликована в периодической печати (см. [1514]).

совпадают с принятыми. Погрешности принятых значений  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  оцениваются соответственно в  $\pm 2$  и  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

Постоянная колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha_1$  и равновесное значение вращательной постоянной  $B_e$ , приведенные в табл. 51, вычислены авторами Справочника по формуле (I.38), принятым значениям  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  и величине  $B_0$ , найденной Андрийчуком [560]. В работе Эванса и других [1514] приняты значения  $B_e = 0,8901$  и  $\alpha_1 = 0,0146 \text{ см}^{-1}$ , вычисленные Харом и Беккеттом.

В электронных спектрах  $F_2$  наблюдались только переходы между электронными состояниями с высокими энергиями возбуждения [1642], а также переходы, образующие ридберговскую серию [2163].

По аналогии с  $Cl_2$ ,  $Vg_2$  и  $J_2$  можно предполагать, что первое возбужденное электронное состояние молекулы  $F_2$  является  ${}^3\Pi_u$ -состоянием с энергией не превосходящей  $D_0(F_2) \cong \cong 13\,000 \text{ см}^{-1}$ . Существование стабильного  ${}^3\Pi_u$ -состояния  $F_2$  экспериментально не доказано. Тем не менее Рис [3414] интерпретировал непрерывное поглощение в спектре  $F_2$  как связанное частично с переходом на отталкивательную ветвь кривой потенциальной энергии состояния  ${}^3\Pi_{0_u}^+$ .

**FO.** Спектр молекулы FO до настоящего времени не наблюдался, а попытка получить его при импульсном фотоллизе смеси  $F_2 + O_2$ , т. е. в условиях, при которых были получены спектры поглощения ClO, BrO и JO, не увенчалась успехом (см. [1428]).

Хачкурузов [436] выполнил графическую оценку вращательной постоянной и частоты колебания FO по зависимости значений этих постоянных у двухатомных фторидов элементов II периода от числа валентных электронов. Найденные им значения  $B_e \sim 1,08$  и  $\omega \sim 1100 \text{ см}^{-1}$  были приняты в первом издании настоящего Справочника. Однако оценка молекулярных постоянных FO на основании использования различных закономерностей в значениях постоянных других двухатомных фторидов может привести к неверным величинам, так как экспериментальные данные известны только для фторидов элементов II, III и IV групп, характер связи в которых существенно отличен от связи в таких молекулах, как FO,  $F_2$ , NF и SF. Более удовлетворительные оценки молекулярных постоянных FO, по-видимому, могут быть выполнены на основании известных данных о структуре и частотах колебаний молекулы  $F_2O$ <sup>1</sup>. Сравнение межатомных расстояний в двухатомных и трехатомных молекулах фторидов ряда элементов показывает, что первые меньше вторых на 0,02—0,04 Å. Поскольку длина связи F—O в молекуле  $F_2O$  равна 1,418 Å (см. стр. 241), вращательная постоянная FO, приведенная в табл. 51, вычислена для  $r_{FO} = 1,4$  Å. Погрешности принятых значений  $B$  и  $r_{FO}$  имеют величины порядка 0,1  $\text{см}^{-1}$  и 0,05 Å соответственно.

Силовые постоянные молекулы  $F_2O$  для потенциальной функции с четырьмя постоянными были вычислены Бернштейном и Полингом [763], которые нашли, что для силовой постоянной  $k_1$  связи F—O в молекуле  $F_2O$  должно выполняться следующее соотношение:  $3,21 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1} \leq k_1 \leq 5,23 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Принимая  $k_e(FO) = k_1(F_2O)$ , получаем, согласно уравнению (I.42),  $\omega_e(FO) = 900 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ <sup>2</sup>. Это значение частоты колебания FO принято в настоящем Справочнике и приведено в табл. 51.

Основное электронное состояние молекулы FO должно быть дублетным, так как она имеет один несparенный электрон. По аналогии с ClO, BrO и JO в Справочнике принимается, что основным состоянием FO является состояние  ${}^2\Pi^3$ . Энергия первого возбужденного состояния FO оценивается в  $30\,000 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Следует отметить, что межатомное расстояние в ClO (1,54 Å) существенно меньше длины связи Cl—O в  $Cl_2O$  (1,70 Å) и приближается к длине связи в  $ClO_2$  (1,51 Å; см. § 36). Это свидетельствует о том, что характер связи в молекуле ClO приближается к двойной (по-видимому, за счет перехода одного  $3p$ -электрона атома Cl в состояние  $3d$ ). В молекуле FO связь может быть только одинарной, так как атом фтора имеет пять  $2p$ -электронов. Поэтому межатомные расстояния в молекулах FO и  $F_2O$ , а также силовые постоянные связи F—O в обеих молекулах должны быть близкими по величине.

<sup>2</sup> Силовая постоянная и межатомное расстояние FO, соответствующие частоте колебания и вращательной постоянной этой молекулы, оцененным в работе [436], равны  $6,2 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и 1,34 Å. Сравнение этих величин с постоянными  $F_2O$  свидетельствует о невозможности оценки молекулярных постоянных FO по известным постоянным других двухатомных фторидов.

<sup>3</sup> Поскольку для молекул ClO, BrO и JO постоянная дублетного расщепления состояния  $X^2\Pi$  экспериментально не определялась, оценить значение этой постоянной для FO не представляется возможным.

**F<sub>2</sub>O.** Молекула F<sub>2</sub>O имеет симметричную нелинейную структуру (точечная группа симметрии C<sub>2v</sub>). Спектр поглощения F<sub>2</sub>O впервые был получен Хеттнером, Польшманом и Шумахером [2059], однако часть наблюдавшихся в этой работе полос принадлежала, как это было показано в дальнейшем, загрязнению. В монографии Герцберга [152] значения основных частот F<sub>2</sub>O приняты в соответствии с предложенной Сезерлендом и Пенни [3906] интерпретацией инфракрасного спектра F<sub>2</sub>O, полученного в работе [2059]. Однако в последующих исследованиях инфракрасного спектра F<sub>2</sub>O [763, 2294] было показано, что это отнесение ошибочно, поскольку часть полос, приписанных F<sub>2</sub>O, в действительности принадлежала CF<sub>4</sub>.

Впоследствии инфракрасный спектр F<sub>2</sub>O был вновь изучен в работах Бернштейна и Полинга [763] и Джонса и др. [2294] в области от 400 до 5000 см<sup>-1</sup>. Помимо исследования спектра на призменных спектрометрах, в работе [2294] спектр F<sub>2</sub>O, был дополнительно изучен на приборе с решеткой, что позволило частично разрешить вращательную структуру полос. В обеих работах был получен ряд полос молекулы F<sub>2</sub>O, в том числе обертоны и составные частоты. Авторы работ [763, 2294] дают идентичное отнесение частот, за исключением отнесения нескольких составных частот. Значения основных частот F<sub>2</sub>O, принятые в соответствии с этими работами, приведены в табл. 52.

Таблица 52

Принятые значения молекулярных постоянных F<sub>2</sub>O

| $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_A I_B I_C$  | $\sigma$ |
|------------------|---------|---------|--|----------|
| см <sup>-1</sup> |         |         | 10 <sup>-117</sup> (г·см <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> |          |
| 928              | 461     | 831     | 104,4  | 2        |

Структура молекулы F<sub>2</sub>O исследовалась методом дифракции электронов [964, 857, 2162]. Найденные в этих работах значения  $r_{F-O}$  лежат в пределах от 1,36 до 1,42 Å, а значения  $\angle F-O-F$  — в пределах от 100 до 105°. В работе [763] при исследовании инфракрасного спектра F<sub>2</sub>O была частично разрешена вращательная структура полосы  $\nu_1$ . На основании ее анализа Бернштейн и Полинг нашли:  $r_{F-O} = 1,38 \pm 0,03$  Å и  $\angle F-O-F = 101,5 \pm 1^\circ,5$ . Иберс и Шумейкер [2162], выполнив тщательный анализ полученных ими электронограмм и сопоставив найденные величины с результатами анализа вращательной структуры полосы  $\nu_1$  в спектре F<sub>2</sub>O, рекомендуют следующие значения структурных параметров:  $r_{F-O} = 1,418 \pm 0,019$  Å и  $\angle F-O-F = 103,2 \pm 1^\circ,5$ . Произведение главных моментов инерции F<sub>2</sub>O, приведенное в табл. 52, вычислено на основании этих значений<sup>1</sup>.

#### § 34. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции фтора и его соединений, рассматриваемых в настоящей главе, в состоянии идеального газа вычислены для температур 293,15—6000°K и приведены в табл. 39—43 II тома Справочника. Для двухатомного фтора в Приложении 5 приводятся данные о постоянных межмолекулярного потенциала, а в табл. 394 (II) — значения виртуальных коэффициентов и их производных. Для остальных газов, рассматриваемых в настоящей главе, аналогичные данные неизвестны.

**F.** Электронные составляющие термодинамических функций одноатомного фтора вычислялись по постоянным, приведенным в табл. 50, а поступательные составляющие — по соотношениям (II.8) и (II.9) с  $A_S = 1,4935$  и  $A_\Phi = 6,4617$  кал/г·атом·град. Погрешности вычисленных значений функций определяются практически только неточностью физических постоянных и не превышают 0,005 кал/г·атом·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ .

Термодинамические функции одноатомного фтора вычислялись ранее многими авторами для разных интервалов температур. Из этих расчетов следует отметить работы Буткова и Розенбаума [114], Поттера [3313], Кола и др. [1149], Эванса и др. [1514], Кольского и др. [2462] и Хаффа, Гордона и Моррелл [2142], в которых были вычислены термодинамические функции F вплоть до 5000—6000°K. Расхождения между величинами, приведенными

<sup>1</sup> После окончания работы над рукописью настоящего Справочника была опубликована статья Хилтона и др. [2076а], в которой на основании результатов исследования микроволнового спектра F<sub>2</sub>O были найдены вращательные постоянные этой молекулы  $A = 2,05367$ ,  $B = 0,36914$ ,  $C = 0,31168$  см<sup>-1</sup>. Этими значениями вращательных постоянных соответствуют  $r_{F-O} = 1,3896$  Å,  $\angle FOF = 104,16^\circ$  и  $I_A I_B I_C = 92,88 \cdot 10^{-117}$  (г·см<sup>3</sup>)<sup>3</sup>.

в табл. 39 (II), и результатами предыдущих расчетов объясняются главным образом различием принятых значений физических постоянных и составляют 0,001—0,002 кал/г-атом·град для работ [3313, 1514, 2142] и около 0,01—0,015 кал/г-атом·град для работ [1149, 2462]. Расхождения с результатами расчета Буткова и Розенбаума [114] существенно выше и достигают 0,03 кал/г-атом·град, что объясняется, по-видимому, ошибками, допущенными в этой работе. Термодинамические функции одноатомного фтора, приведенные в книге Цейзе [4384], приняты по расчету [114]; у Сталла и Зинке [3894] и в справочнике Бюро стандартов США [3680] они приняты по данным [1514]. Расхождения между значениями термодинамических функций одноатомного фтора, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, лежат в пределах, обусловленных изменением значений физических постоянных.

F<sup>-</sup>. Поступательные составляющие термодинамических функций отрицательного иона одноатомного фтора вычислялись по тем же соотношениям, что для одноатомного фтора. Электронные составляющие термодинамических функций F<sup>-</sup> равны нулю, так как ион F<sup>-</sup> не имеет стабильных возбужденных состояний, а его основным состоянием является <sup>1</sup>S-состояние (см. стр. 238).

Ранее термодинамические функции F<sup>-</sup> вычислялись Хаффом и др. [2142]. Расхождения между значениями термодинамических функций F<sup>-</sup>, приведенными в работе [2142], в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены использованием различных значений физических постоянных и не превышают 0,005 кал/г-атом·град.

F<sub>2</sub>. Термодинамические функции двухатомного фтора, приведенные в табл. 41 (II), вычислены по уравнениям (II.161), (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес на основании постоянных, принятых в табл. 51. В табл. 53 приведены значения постоянных C<sub>F</sub> и C<sub>S</sub> и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных.

Молекула F<sub>2</sub> имеет низкую энергию диссоциации. Поэтому поправки для ограничения числа вращательных уровней молекулы F<sub>2</sub> при расчете термодинамических функций фтора по методу Гордона и Барнес должны быть существенными. В настоящем Справочнике соответствующие поправки не учитывались, так как они компенсируются вкладом возбужденного <sup>3</sup>Π<sub>u</sub>-состояния F<sub>2</sub>, который имеет противоположный знак и также не учитывается в расчете. Кроме того, отсутствие экспериментальных данных о колебательных постоянных и постоянной α<sub>1</sub> взаимодействия вращения и колебания этой молекулы делают невозможным достаточно точный расчет термодинамических функций двухатомного фтора. Погрешность в вычисленном значении Φ<sub>3000</sub><sup>\*</sup> составляет примерно 0,1 кал/моль·град<sup>1</sup>.

Таблица 53

Значения постоянных для расчета термодинамических функций F<sub>2</sub> и FO

| Вещество       | θ      | x·10 <sup>3</sup> | β <sub>1</sub> ·10 <sup>2</sup> | β <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup> | $\frac{q_0}{T}$ | $\frac{d_0 \cdot 10^{-6}}{T}$ | C <sub>F</sub> | C <sub>S</sub> |
|----------------|--------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------|----------------|
|                | град   |                   |                                 |                                 |                 | град <sup>-1</sup>            |                |                |
| F <sub>2</sub> | 1329,4 | 17,316            | 1,9264                          | 3,711                           | 0,787569        | 5,89                          | 1,7077         | 8,6631         |
| FO             | 1294,9 | —                 | —                               | —                               | —               | —                             | 5,3464         | 13,3019        |

Термодинамические функции двухатомного фтора вычислялись ранее в широком интервале температур в работах Буткова и Розенбаума [114], Поттера [3313], Кола и др. [1149] (до 5000°K), Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] (до 6000°K) и Эванса и др. [1514] (до 3000°K).

<sup>1</sup> Ошибка из-за неточности принятого значения ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> (и следовательно, ω<sub>e</sub>) равна ±0,04 кал/моль·град, ошибка из-за пренебрежения состоянием <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> с T<sub>e</sub> ~ 11 000 см<sup>-1</sup> равна ±0,05 кал/моль·град и, наконец, ошибка из-за пренебрежения поправкой, учитывающей необходимость ограничения числа уровней вращательной энергии, равна—0,05 кал/моль·град.

В работах [3313, 1514, 1149] расчеты были выполнены по методу Майера и Гепперт-Майер и молекулярным постоянным, рекомендованным Харом и Беккетом (см. стр. 239). Расхождения между значениями термодинамических функций  $F_2$ , приведенными в работах [3313, 1514, 1149] и в табл. 41 (II) (до  $0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $\Phi_{5000}^*$ ), практически полностью объясняются различием методов расчета. В работе Буткова и Розенбаума [114] расчет термодинамических функций  $F_2$  также был выполнен по методу Майера и Гепперт-Майер, однако в этой работе использовались ошибочные значения молекулярных постоянных  $F_2$  (см. стр. 239). Поэтому расхождения между значениями термодинамических функций  $F_2$ , приведенными в работе [114] и в табл. 41 (II), больше, чем в других работах.

В сводке [2142], а также в первом издании настоящего Справочника термодинамические функции фтора были вычислены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. В книге Цейзе [4384] приведены таблицы термодинамических функций  $F_2$ , вычисленные в работах [114, 1149]; у Сталла и Зинке [3894] и в справочнике [3680] приведены результаты расчетов Эванса и др. [1514].

**FO и F<sub>2</sub>O.** Термодинамические функции однофтористого и двухфтористого кислорода, приведенные в табл. 42 (II) и 43(II), вычислены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по постоянным, принятым в табл. 51 и 52. В табл. 53 и 54 приведены значения величин  $C_\Phi$  ( $C'_\Phi$ ) и  $C_S$  ( $C'_S$ ) в уравнениях (II.161), (II.162) и (II.243), (II.244) для расчета термодинамических функций FO и F<sub>2</sub>O, а также значения постоянных  $\theta$ , по которым вычислялись колебательные составляющие. В значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для FO включены слагаемые  $R \ln 4$ , поскольку за основное состояние молекулы FO принято состояние <sup>2</sup>Π.

Основные погрешности в значениях термодинамических функций FO при низких температурах обусловлены неточностью принятого значения вращательной постоянной (около  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) и приближенным учетом мультиплетности основного состояния (до  $0,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $\Phi_{298,15}^*$ ). При высоких температурах становятся существенными ошибки из-за отсутствия экспериментальных данных о частоте колебания FO и проведения расчета в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор (до  $0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_{3000}^*$ ). Наряду с этим с ростом температуры уменьшаются ошибки из-за приближенного учета мультиплетности основного состояния. Общая погрешность в значении  $\Phi_{3000}^*$  имеет величину порядка  $0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций F<sub>2</sub>O при низких температурах обусловлена неточностью принятых для расчета значений молекулярных постоянных ( $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_{298,15}^*$ ), а при высоких температурах приближенным методом расчета ( $0,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_{3000}^*$ ). Погрешность в вычисленном значении  $\Phi_{3000}^*$  составляет  $0,6—0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Таблица 54

Принятые значения постоянных для расчета термодинамических функций F<sub>2</sub>O

| $\theta_1$  | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C'_\Phi$              | $C'_S$  |
|-------------|------------|------------|------------------------|---------|
| <i>град</i> |            |            | <i>кал/моль · град</i> |         |
| 1335,2      | 663,28     | 1195,6     | 4,8332                 | 12,7823 |

Термодинамические функции F<sub>2</sub>O вычислялись ранее Поттером [3312] и Эвансом и др. [1514] до  $1500^\circ\text{K}$ . Оба расчета были выполнены по неточным значениям произведения моментов инерции; в работе [3312] для расчета были приняты, кроме того, неправильные значения частот. В справочнике Бюро стандартов США [3680] термодинамические функции F<sub>2</sub>O приняты по данным [1514], в книге Цейзе [4384] — по работе [3312]. Расхождения между значениями термодинамических функций, приведенными в табл. 43 (II), и результатами предыдущих расчетов объясняются различием принятых значений молекулярных

постоянных (в первом издании Справочника термодинамические функции  $F_2O$  не вычислялись).

Термодинамические функции  $FO$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, различаются на величину от 0,2 (при  $298,15^\circ K$ ) до 0,5 *ккал/моль·град* (при  $6000^\circ K$ ) из-за того, что в первом издании значения молекулярных постоянных  $FO$  были приняты по работе [436]. Другие расчеты термодинамических функций  $FO$  в литературе неизвестны.

### § 35 ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием фтора является  $F_2$  (газ).

$F$  (газ). Теплота образования одноатомного фтора, соответствующая принятому значению  $D_0(F_2)$  (см. ниже), равна

$$\Delta H^{\circ}f_0 = 18,5 \pm 0,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

$F^-$  (газ). Для сродства атома фтора к электрону  $A(F)$  в литературе долгое время принималось завышенное значение (около  $-98$  *ккал/г-атом*), полученное в работе Майера и Хельмхольца [2821] и основанное на расчете по циклу Борна — Габера с использованием ошибочного значения  $D_0(F_2)$ . В 1948 г. Метли и Кимбалл [2862] получили первые экспериментальные данные о величине  $A(F)$ , измеряя концентрацию ионов  $F^-$ , образующихся при диссоциации молекул  $F_2$  на раскаленной вольфрамовой нити. Поскольку полученное в работе [2862] значение  $A(F)$  было существенно ниже значения, вычисленного Майером и Хельмхольцем по циклу Борна, авторы работы [2862] основное внимание уделили анализу причин возможных ошибок эксперимента. Однако Эванс, Уорхерст и Уитл [1512] показали, что высокое значение  $A(F)$ , предложенное в работе [2821], ошибочно вследствие использования в расчетах неверного значения  $D_0(F_2)$ , а сродство к электрону атома фтора должно быть равным  $-81,7 \pm 4$  *ккал/г-атом*. Это значение хорошо согласуется с вычисленным по экспериментальным данным, полученным Метли и Кимбаллом;  $A(F) = -82,1 \pm 3,9$  *ккал/г-атом* (см. [770]).

В обзоре Притчарда [3330], в котором были подвергнуты критическому анализу данные о значениях энергий сродства к электрону различных атомов, для  $A(F)$  было рекомендовано значение  $-83,5$  *ккал/г-атом*, принятое в первом издании настоящего Справочника.

После обзора Притчарда было опубликовано еще три экспериментальных исследования, в которых определялось значение  $A(F)$ , и ряд теоретических и полуэмпирических оценок этой величины (см. [2768]). В работах Бакулиной и Ионова [83, 84] при помощи масс-спектрометра были измерены отношения токов отрицательных ионов двух галогенов, образующихся при одновременной поверхностной ионизации паров их щелочных солей. В результате измерения отношения ионных токов, при попарном введении  $KF$ ,  $KCl$ ,  $KBr$  и  $KJ$  в работе [84] были определены с высокой точностью разности (в *ккал/г-атом*) в величинах сродства к электрону атомов всех галогенов:

$$A(Cl) - A(Br) = -5,77 \pm 1,38,$$

$$A(Cl) - A(J) = -12,22 \pm 0,69,$$

$$A(Cl) - A(F) = -4,61 \pm 0,69,$$

$$A(Br) - A(J) = -6,23 \pm 0,46,$$

$$A(F) - A(Br) = -0,46 \pm 0,46,$$

$$A(F) - A(J) = -6,69 \pm 0,92.$$

Приняв для определения абсолютных значений в качестве наиболее надежной величины  $A(Br) = -3,56$  *эв*  $= -82,1$  *ккал/г-атом* авторы работы [84] получили:  $A(F) = -82,6$  *ккал/г-атом*. Принятому в настоящем Справочнике значению  $A(Br) = -81$  *ккал/г-атом* соответствует  $A(F) = -81,5$  *ккал/г-атом*.

В работе Бэйли [623] величина  $A(F)$  была получена двумя методами: на основании масс-спектрометрического определения концентрации ионов при диссоциации  $KF$  и  $RbF$  на раскаленной вольфрамовой нити и на основании масс-спектрометрического определения концентрации ионов  $Cl$  и  $F$  при диссоциации  $ClF_3$  в тех же условиях и значения  $A(Cl)$ , найденного в работе [623]<sup>1</sup>.

На основании полученных данных Бэйли рекомендует  $A(F) = -82,1 \pm 2,1$  ккал/г-атом, которое хорошо согласуется с данными работ [3330, 83, 623]. Практически то же значение  $A(F) = -82 \pm 2$  ккал/г-атом было получено в работе Йортнера, Штейна и Трейни-на [2308] по максимуму поглощения ультрафиолетового излучения растворами, содержащими анионы  $F^-$ . Наконец, в работе Кубичотти [1229] сродство атома фтора к электрону (а также атомов других галогенов) было вычислено по циклу Борна — Габера после теоретического расчета энергий кристаллической решетки солей галогенидов щелочных металлов. Соответствующее значение  $A(F)$  равно  $-80,2 \pm 1$  ккал/г-атом. Пересчет этого значения на основании принятых в настоящем Справочнике значений термодимических величин приводит к несколько большему значению:  $A(F) = -80,7 \pm 1$  ккал/г-атом<sup>2</sup>.

В настоящем Справочнике для сродства атома фтора к электрону на основании экспериментальных данных [770, 84, 623 и 2308] принимается

$$A(F) = -82,1 \pm 2 \text{ ккал/г-атом,}$$

чему соответствует

$$\Delta H^\circ_f(F^-, \text{газ}) = -63,6 \pm 2,1 \text{ ккал/г-атом.}$$

**$F_2$  (газ).** В старых работах [1990, 3832, 4173, 2583, 850, 1123, 1317] для энергии диссоциации  $F_2$  принимались завышенные значения, равные или превосходящие 63 ккал/моль. Эти значения были вычислены по косвенным экспериментальным данным или оценены приближенными методами.

Вархафтиг [4127] впервые установил, что высокие значения энергии диссоциации фтора находятся в противоречии с данными по энергии диссоциации и теплоте образования  $ClF$ , а Гейдон [141] показал, что они противоречат энергии диссоциации  $HF$ , вычисленной на основании линейной экстраполяции колебательных уровней этой молекулы. Шмиц и Шумахер [3640] повторили работу Вархафтига по исследованию спектра поглощения  $ClF$ , а также измерили теплоту образования  $ClF$  [3641] и нашли, что энергия диссоциации  $F_2$  равна 33,4 или 30,6 ккал/моль в зависимости от величины  $D_0(ClF)$  (см. стр. 265). Каунт и Барроу из термодимических циклов включающих энергии диссоциации, теплоты образования, растворения и испарения  $RbF$ ,  $CsF$  [1073] и  $TlF$  [1074], нашли, что  $D_0(F_2)$  составляет  $50 \pm 6$  ккал/моль [1073] или менее 45 ккал/моль [1074]. Подробный обзор этих и других работ с анализом точности полученных величин был выполнен Эвансом, Уархерстом и Уитлем [1512], которые показали, что  $D_0(F_2)$  должна лежать в пределах  $37 \pm 8$  ккал. К аналогичному выводу об ошибочности высоких значений энергии диссоциации фтора пришел Рысс [355], проанализировавший литературу, опубликованную до 1951 г.

В 1953 г. Барроу и Каунт [648] провели дополнительные исследования энергий диссоциации фторидов щелочных металлов и получили  $D_{298}(F_2) = 37,6 \pm 3,5$  ккал/моль (или  $D_0(F_2) = 36,6 \pm 3,5$  ккал/моль).

В 1948 г. Викке [4251, 4252] исследовал теплопроводность фтора методом раскаленной нити и пришел к выводу, что при температурах до  $1000^\circ$  диссоциации фтора не происходит, что подтверждало значение  $D_0(F_2) = 63$  ккал/моль. В 1951 г. Франк и Викке [1594] провели аналогичные измерения и нашли, что  $D_0(F_2)$  должна быть не меньше 45 ккал/моль. Уточнение результатов измерений теплопроводности фтора показало, что  $D_0(F_2)$  лежит в интервале 40—45 ккал/моль [4253]. В дальнейшем Викке с сотрудниками [4255, 4254] установили, что в условиях опытов [4251, 4252] равновесие не достигалось, ввиду чего результаты проведенных измерений не годятся для определения  $D_0(F_2)$ .

<sup>1</sup> В результате измерения концентрации  $F^-$  и  $Cl^-$  при диссоциации  $ClF_3$  Бэйли нашел  $A(Cl) - A(F) = 5,49$  ккал/г-атом.

<sup>2</sup> После окончания работы над материалами этой главы было опубликовано сообщение Кубичотти [1229a] о наличии ошибок в статье [1229]. Исправленное значение  $A(F)$  равно  $-81,5$  ккал/г-атом, т. е. практически совпадает с принятым в Справочнике.

Давление, устанавливающееся при нагревании фтора в закрытом сосуде, измерялось Дошером [1358, 1359] (сосуд из никеля, температура 753—1115°, 24 измерения) и Джиллесом и Маргрейвом [1745] (сосуд из меди, температура 300—860°, три измерения). На основании найденных в работах [1358, 1359, 1745] значений констант равновесия реакции диссоциации  $F_2$  авторами Справочника были вычислены значения  $D_0(F_2) = 36,7^1$  и  $32$  ккал/моль соответственно.

Милн и Джиллес [2923] определили значения констант равновесия диссоциации фтора, нагреваемого в сосуде из монель-металла до определенной температуры. Авторами работы [2923] было измерено количество атомов фтора в молекулярном пучке, истекающем из отверстия сосуда и падающем на мишень, покрытую тонким слоем теллура. Предварительно было установлено, что с теллуrom реагируют только атомы фтора, но не его молекулы. Найденные в работе [2923] значения констант равновесия реакции диссоциации  $F_2$ , а также зависимость констант равновесия этой реакции от температуры соответствуют энергии диссоциации фтора, равной  $41,3 \pm 0,5$  ккал/моль. Однако Милн и Джиллес считают, что в их работе возможна систематическая ошибка.

Уайз [4298, 4299] исследовал диссоциацию фтора эффузионным методом и получил  $D_{298}(F_2) = 37,6 \pm 0,8$  ккал/моль (или  $D_0(F_2) = 36,6$  ккал/моль). Расчет энергии диссоциации  $F_2$  по значениям констант равновесия диссоциации фтора, найденным Уайзом [4298, 4299], и термодинамическими функциями  $F$  и  $F_2$ , принятым в настоящем Справочнике, приводит к величине  $D_0(F_2) = 37,6 \pm 1,0$  ккал/моль. Результаты двух измерений в опытах Уайза при наиболее высоких температурах заметно выпадают, что, вероятно, объясняется более энергичным взаимодействием фтора с материалом эффузионной ячейки. Если пренебречь этими двумя опытами, данные Уайза приводят к значению  $D_0(F_2) = 37,0 \pm 0,5$  ккал/моль.

Викке и Фриц [4255] измерили давления взрывов смесей  $F_2 + Cl_2$  и  $H_2 + F_2 + Ar$  в сферической бомбе и нашли  $D_0(F_2) = 37 \pm 2$  ккал/моль<sup>2</sup>. Урей и Хорниг [4334] по скорости ударных волн в смесях газов, содержащих различные количества фтора, нашли  $D_0(F_2) = 31 \pm 4,3$  ккал/моль.

В последние годы были сделаны попытки определить энергию диссоциации молекулы  $F_2$  на основании изучения ее спектров. Ицковский и Маргрейв [2163] исследовали спектр поглощения фтора в вакуумном ультрафиолете и, выполнив короткую линейную экстраполяцию уровней высокого возбужденного состояния, нашли  $D'_0 = 3800$  см<sup>-1</sup>. Продуктами диссоциации молекул фтора в этом состоянии должны быть атомы фтора в состояниях  $^2P_g$  и  $^2P_u$ . Поскольку оба эти состояния атома фтора являются дублетными, для энергии диссоциации  $F_2$  в основном состоянии возможны четыре значения. Ицковский и Маргрейв рекомендуют среднее из них, равное  $37,5 \pm 2$  ккал/моль. Рис [3414] на основании данных по непрерывному спектру поглощения  $F_2$  в видимой области спектра, полученных в работе [3849a] и оцененным значениям колебательных постоянных  $F_2$  в состоянии  $X^1\Sigma$  (см. стр.239) построил потенциальную кривую отталкивательного возбужденного состояния  $^1\Pi_u$ , имеющего общий диссоциационный предел с основным состоянием молекулы  $F_2$ . Сравнив полученную таким образом кривую потенциальной энергии состояния  $^1\Pi_u$  с рассчитанными теоретически по формуле Борна — Майера для разных значений  $D_0(F_2)$ , Рис пришел к выводу, что энергия диссоциации  $F_2$  равна  $37,1 \pm 0,85$  ккал/моль.

Противоречие между сравнительно низким значением энергии диссоциации молекулы фтора ( $D_0(F_2) = 37$  ккал/моль) и высоким значением ее силовой постоянной ( $k_e = 4,78 \cdot 10^5$  дин · см<sup>-1</sup>) объяснено Брауном [987] на основании концепции валентных состояний.

Таким образом, большинство работ, выполненных за последние годы различными методами, приводит к близким значениям  $D_0(F_2)$ . Наиболее точны значения, полученные в работах [1359, 4255, 4299, 3414], в соответствии с которыми в Справочнике принимается

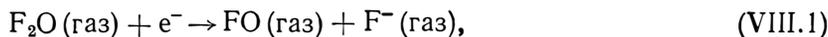
$$D_0(F_2) = 37,0 \pm 1,0 \text{ ккал / моль.}$$

<sup>1</sup> Практически то же значение  $D_0(F_2) = 36,71 \pm 0,13$  ккал/моль было вычислено по данным [1358, 1359] Стампером и Барроу [3840].

<sup>2</sup> Пересчет этих опытов по термодинамическим функциям, принятым в Справочнике, привел к практически совпадающему значению  $D_0(F_2) = 36,6 \pm 2$  ккал/моль.

Величины, рекомендованные в справочных изданиях и обзорах [1668, 255, 2585, 4384, 2494], практически совпадают с принятой в настоящем Справочнике <sup>1</sup>.

**FO (газ).** Дайблер, Риз и Франклин [1329] исследовали диссоциацию F<sub>2</sub>O методом электронного удара и нашли, что потенциал появления ионов F<sup>-</sup> равен 1,2 ± 0,2 эв. Это значение было отнесено авторами работы [1329] к следующему процессу:



что позволило им вычислить  $D_0(\text{FO} - \text{F}) = 2,8 \text{ эв} = 64,5 \text{ ккал/моль}$  (с учетом кинетической энергии FO и F<sup>-</sup>, равной по измерениям, проведенным в работе [1329], 2 эв). Найденному в работе [1329] значению  $D_0(\text{FO} - \text{F})$  соответствует  $D_0(\text{FO}) = 24 \text{ ккал/моль}$ . Большая разница между значениями  $D_0(\text{FO})$  и  $D_0(\text{FO} - \text{F})$ , найденными в работе [1329], неправдоподобна, что, по-видимому, связано с погрешностью в интерпретации процесса появления ионов F<sup>-</sup>, принятой в этой работе.

В монографии Гейдона [1668] приводится значение  $D_0(\text{FO}) = 35 \text{ ккал/моль}$ , вычисленное Глоклером [1762] в предположении, что  $D_0(\text{FO}) = \frac{1}{2} D_0(\text{F}_2\text{O})^2$  и  $D_0(\text{F}_2) = 60 \text{ ккал/моль}$ . Поскольку связь F — O в молекулах FO и F<sub>2</sub>O одноптипна (см. стр. 240), предложенный Глоклером метод оценки величины  $D_0(\text{FO})$  допустим. Расчет по этому методу с использованием принятых в справочнике значений термодимических величин приводит к значению  $D_0(\text{FO}) \cong 44 \text{ ккал/моль}$ , согласующемуся со значением  $D(\text{CF}_3\text{O} - \text{F}) = 47 \text{ ккал/моль}$ , вычисленным на основании средних энергий связи в молекулах CF<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>OH и теплоты образования CF<sub>3</sub>OF [3308].

Величина  $D_0(\text{FO})$ , оцененная как  $\frac{1}{2} D_0(\text{F}_2\text{O})$ , представляется значительно более удовлетворительной, чем полученная по данным Дайблера, Риза и Франклина [1329]. Поэтому в Справочнике принимается

$$D_0(\text{FO}) = 44 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению  $D_0(\text{FO})$  соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{FO}, \text{газ}) = 33,487 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

**F<sub>2</sub>O (газ).** Руфф и Менцель [3560, 3561] измерили теплоты сгорания фтора, кислорода и F<sub>2</sub>O в водороде в присутствии раствора NaOH и нашли  $\Delta H^\circ f_{291}(\text{F}_2\text{O}) = 4,6 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ . Брауэр [1093] на основании измерений Руффа и Менцеля получил  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{F}_2\text{O}) = 7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ .

Вартенберг и Клинкотт [4164, 4154] определили теплоты взаимодействия газообразного F<sub>2</sub>O с растворами KOH, KJ и HBr. Результаты этих измерений были пересчитаны Быховским и Россини [813], которые рекомендовали с учетом данных Руффа и Менцеля [3560, 3561] значение  $\Delta H^\circ f_{291}(\text{F}_2\text{O}, \text{газ}) = 5,5 \text{ ккал/моль}^3$ . Эванс и др. [1514], основываясь на данных Вартенберга и Клинкотта [4164, 4154], вычислили значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{F}_2\text{O}) = 7,6 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ .

Пересчет результатов измерений Вартенберга и Клинкотта [4164, 4154] с использованием более точных данных [3561, 3508] для теплот образования соответствующих растворов

<sup>1</sup> Найденному в работе Джонса и Барроу [2258] значению  $D_0(\text{HF}) = 135,1 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$  (см. стр. 305) соответствует, если использовать принятое в Справочнике значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HF}, \text{газ})$ ,  $D_0(\text{F}_2) = 38,5 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$ . Расхождение между этой величиной и принятым выше значением свидетельствует о неточности результатов измерений одной из трех величин:  $D_0(\text{HF})$ ,  $\Delta H^\circ f(\text{HF})$  и  $D_0(\text{F}_2)$ . По-видимому, действительное значение  $D_0(\text{F}_2)$  больше принятого в настоящем Справочнике, однако в связи с тем, что работа [2258] была опубликована после окончания большей части расчетов, когда изменение величины  $D_0(\text{F}_2)$  требовало значительных пересчетов, в Справочнике принято значение  $D_0(\text{F}_2) = 37,0 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ , согласующееся в пределах точности измерений с вычисленным на основании результатов работы Джонса и Барроу.

<sup>2</sup> В книге Гейдона [1668] вместо F<sub>2</sub>O напечатано FO<sub>2</sub>.

<sup>3</sup> Это же значение приводится в справочнике [3508].

привел к следующим значениям  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{F}_2\text{O})$ : 8,6 ккал/моль (реакция с раствором КОН), 7,7 ккал/моль (реакция с раствором КJ) и 9,7 ккал/моль (реакция с раствором HBr).

Сделать обоснованный выбор между значениями теплоты образования  $\text{F}_2\text{O}$ , вычисленными на основании измерений [3560, 3561] и [4164, 4154], не представляется возможным. Поэтому в Справочнике принимается среднее значение:

$$\Delta H^{\circ}f_{293,15}(\text{F}_2\text{O}, \text{газ}) = 8 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{F}_2\text{O}) = 87,446 \pm 3,2 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 55

Принятые значения (в ккал/моль) термодимических величин фтора и его соединений в газообразном состоянии

| Вещество         | $D_0$               | $\Delta H^{\circ}f_0$ | $\Delta H^{\circ}f_{293,15}$ | $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$ | $H_{293,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ |
|------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| F                | —                   | 18 500                | 18 995                       | 19 003                       | 1531                               | 1558                               |
| F <sup>-</sup>   | 82 100 <sup>a</sup> | -63 600               | -64 637                      | -64 656                      | 1456                               | 1481                               |
| F <sub>2</sub>   | 37 000              | 0                     | 0                            | 0                            | 2073                               | 2111                               |
| FO               | 44 000              | 33 487                | 33 502                       | 33 502                       | 2071                               | 2108                               |
| F <sub>2</sub> O | 87 446              | 8 541                 | 8 000                        | 7 997                        | 2552                               | 2604                               |

<sup>a</sup> Приведено значение энергии отрыва электрона от иона F<sup>-</sup>.

## Глава IX

# ХЛОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ И ФТОРОМ

(Cl, Cl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>, ClO, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, HOCl, ClF)

В настоящей главе рассматриваются одноатомный и двухатомный хлор, ион Cl<sup>-</sup>, простейшие соединения хлора с кислородом (ClO, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, HOCl) и фтором (ClF) в газообразном состоянии.

Помимо рассматриваемых в Справочнике соединений хлора с кислородом, известны другие многоатомные окислы хлора: Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Эти соединения нестабильны при высоких температурах и при нагревании легко разлагаются на элементы.

Из соединений хлора со фтором, помимо ClF, известен трехфтористый хлор ClF<sub>3</sub>. Известны также несколько неустойчивых соединений хлора, фтора и кислорода (ClO<sub>3</sub>F, ClO<sub>2</sub>F, ClO<sub>4</sub>F, и, возможно, ClOF). Эти соединения в Справочнике не рассматриваются.

Приведенные в настоящей главе данные дают возможность достаточно точно вычислять состав и термодинамические свойства систем хлор — кислород, хлор — фтор<sup>1</sup> и хлор — кислород — водород.

Соединения хлора с другими элементами рассматриваются в главах X—XII, XV, XVI—XVIII, XXI—XXVI, XXVIII, XXIX.

### § 36. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Cl. В основном электронном состоянии атом хлора имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ , которой соответствует один терм  $^2P$ . Энергии перехода в возбужденные электронные состояния атома хлора велики (свыше  $80\,000\text{ см}^{-1}$ ), и поэтому эти состояния в настоящем Справочнике не рассматриваются. В табл. 56 приведены энергии возбуждения и статистические веса двух компонент основного состояния  $^2P$  атома хлора, принятые по справочнику Мур [2941].

Таблица 56

Уровни энергии атома Cl и иона Cl<sup>-</sup>

| Атом            | Состояние                  |             | Статистический вес | Энергия уровня, см <sup>-1</sup> |
|-----------------|----------------------------|-------------|--------------------|----------------------------------|
|                 | электронная конфигурация   | терм        |                    |                                  |
| Cl              | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ | $^2P_{3/2}$ | 4                  | 0                                |
|                 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ | $^2P_{1/2}$ | 2                  | 881                              |
| Cl <sup>-</sup> | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ | $^1S$       | 1                  | 0                                |

Cl<sup>-</sup>. Отрицательно заряженный ион одноатомного хлора в основном состоянии имеет  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  электронную конфигурацию, которой соответствует терм  $^1S$ . По аналогии с атомом аргона, имеющим такую же электронную конфигурацию, можно предполагать, что энергии возбужденных состояний иона Cl<sup>-</sup> должны иметь величины около  $100\,000\text{ см}^{-1}$ ,

<sup>1</sup> При достаточно высоких температурах, когда ClF<sub>3</sub> нестабильна.

что существенно превосходит энергию отрыва электрона от иона  $\text{Cl}^-$  (см. стр. 263). Поэтому в Справочнике принимается, что  $\text{Cl}^-$  имеет только одно стабильное состояние — основное состояние  $^1S$ .

**Cl<sub>2</sub>.** Спектр испускания и поглощения двухатомного хлора исследовался рядом авторов в широком интервале длин волн, начиная от видимой области и до вакуумного ультрафиолета. Однако сложный характер электронного спектра хлора, который в основном состоит из континуумов и диффузных полос, существенно затруднил интерпретацию экспериментальных данных, и до настоящего времени сведения об электронных состояниях молекулы  $\text{Cl}_2$  и ее постоянных остаются весьма ограниченными. Наличие в спектре хлора континуумов и диффузных полос обусловлено тем, что молекула  $\text{Cl}_2$  имеет большое число возбужденных электронных состояний с низкими энергиями и общими диссоциационными пределами, причем значительная часть этих состояний является отталкивательными состояниями, а у стабильных состояний минимумы потенциальных кривых смещены относительно минимума потенциальной кривой основного состояния в область больших значений  $r$ . Необходимо, правда, отметить, что интерпретация спектра хлора была существенно облегчена исследованиями спектров других галогенов ( $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$ ), молекулы которых имеют внешние электронные оболочки, аналогичные электронной оболочке молекулы  $\text{Cl}_2$ .

Теоретический анализ электронных состояний молекул галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$ ), а также двухатомных интергалогидных соединений, исследование их корреляции с состояниями соответствующих атомов и интерпретация результатов экспериментальных исследований спектров галогенов были выполнены Маллиkenом в ряде работ (см. [2987, 2982, 2998]). На основании этих исследований Маллиken пришел к выводу, что основным электронным состоянием молекул галогенов является состояние  $^1\Sigma_g^+$ , а нижними электронными состояниями, которые коррелируют с состояниями  $^2P + ^2P$  атомов галогенов, должны быть состояния  $^3\Pi_u$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^1\Pi_g$  и  $^3\Pi_g$  [2987], и показал, что три последних состояния должны быть состояниями отталкивательного типа, причем переходам  $^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  соответствуют континуумы, наблюдаемые в спектрах поглощения всех галогенов в ближнем ультрафиолете или видимой области. На основании теоретических соображений и анализа экспериментальных данных Маллиken показал (см. [2987]), что в возбужденных электронных состояниях молекул галогенов характер спин-орбитальной связи соответствует случаю Гунда  $c$  или близок к нему. Из этого, в частности, следует, что нижнее возбужденное состояние молекулы  $\text{Cl}_2$  (так же как  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  и молекул интергалогидных соединений) не может рассматриваться как одно состояние, а по существу состоит из четырех независимых состояний:  $^3\Pi_{0u}^+$ ,  $^3\Pi_{0u}^-$ ,  $^3\Pi_{1u}$ ,  $^3\Pi_{2u}$ .

Наиболее интенсивная система дискретных полос в спектре поглощения  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  в видимой области (вместе с примыкающим к ней континуумом) была отождествлена Маллиkenом с переходом  $^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ , а слабая система полос в ближней инфракрасной части спектра  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  — с переходом  $^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ . Система полос  $^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  в спектре хлора до настоящего времени не наблюдалась.

В работе [2998] Маллиken теоретически рассчитал расщепление компонент  $^3\Pi_u$ -состояния для молекул  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  и пришел к выводу, что при межатомном расстоянии, равном равновесному расстоянию в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (т. е. над минимумом потенциальной кривой этого состояния), потенциальные кривые состояний  $^3\Pi_{0u}^-$ ,  $^3\Pi_{2u}$ ,  $^3\Pi_{1u}$  и  $^3\Pi_{0u}^+$  расположены последовательно друг под другом, причем наиболее высоким является состояние  $^3\Pi_{0u}^+$ . В случае

<sup>1</sup> Детальная корреляция молекулярных состояний  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  с состояниями соответствующих атомов привела Малликена к выводу, что состояния  $^3\Pi_{0u}^-$ ,  $^3\Pi_{1u}$ ,  $^3\Pi_{2u}$ ,  $^1\Pi_u$  имеют общий диссоциационный предел с основным состоянием  $X^1\Sigma_g^+$ , который соответствует атомам хлора в состояниях  $^2P_{3/2} + ^2P_{3/2}$ . В то же время четвертая компонента состояния  $^3\Pi_u$  — состояние  $^3\Pi_{0u}^+$  имеет другой диссоциационный предел, соответствующий атомам  $\text{Cl}(^2P_{1/2})$  и  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ , который для  $\text{Cl}_2$  расположен на  $881 \text{ см}^{-1}$  выше диссоциационного предела  $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ . В случае  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  соответствующая разность равна  $3685$  и  $7598 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Согласно [2998], состояния  $^3\Pi_{1u}$  и  $^3\Pi_{2u}$  молекулы  $\text{Cl}_2$  при  $r = r_e$  ( $X^1\Sigma$ ) лежат ниже состояния  $^3\Pi_{0u}^+$  на  $306$  и  $587 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

$\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  расчеты Малликена хорошо согласуются с экспериментальными данными для состояний  ${}^3\Pi_{0_u}^+$  и  ${}^3\Pi_{1u}$  (см. табл. 64 и 69). Для  $\text{Cl}_2$  они позволяют предполагать, что состояния  ${}^3\Pi_{1u}$ ,  ${}^3\Pi_{2u}$  и  ${}^3\Pi_{0_u}^-$ , переходы в которые не наблюдались экспериментально (см. ниже), должны быть стабильными, поскольку для  $\text{Cl}_2$  в состоянии  ${}^3\Pi_{0_u}^+ D_e \sim 3320 \text{ см}^{-1}$ , и, следовательно, минимум потенциальной кривой этого состояния лежит значительно ниже диссоциационного предела состояний  ${}^3\Pi_{1u}$ ,  ${}^3\Pi_{2u}$ ,  ${}^3\Pi_{0_u}^-$  и  $X^1\Sigma_g^+$ .

Эта точка зрения противоречит интерпретации электронных спектров молекул галогенов, предложенной Асунди и Венкатесварлу [584]. Согласно этой интерпретации, молекула  $\text{Cl}_2$  кроме состояния  $X^1\Sigma_g^+$  имеет только одно стабильное состояние, коррелирующее с пределом  ${}^2P + {}^2P$  (состояние  ${}^3\Pi_{0_u}^+$ ), а молекулы  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$  — по два таких состояния ( ${}^3\Pi_{0_u}^+$  и  ${}^3\Pi_{1u}$ ); состояния  ${}^3\Pi_{2u}$  и  ${}^3\Pi_{0_u}^-$  у всех трех молекул и состояние  ${}^3\Pi_{1u}$  у  $\text{Cl}_2$ , а также все остальные состояния, коррелирующие с диссоциационными пределами  ${}^2P + {}^2P$  являются отталкивательными состояниями. Этот вывод основан на анализе спектров испускания галогенов в области 1800—4800 Å, полученных в ряде работ Венкатесварлу и состоящих из групп диффузных полос, которые могут быть отнесены к переходам со стабильных электронных состояний с высокими энергиями возбуждения в отталкивательные состояния, коррелирующие с диссоциационным пределом  ${}^2P + {}^2P$ . Поскольку минимумы потенциальных кривых стабильных состояний соответствуют большим межядерным расстояниям и расположены над почти горизонтальными участками потенциальных кривых отталкивательных состояний, переходу между каждой парой состояний в спектре должна соответствовать одна диффузная полоса. В спектре испускания  $\text{Cl}_2$  Венкатесварлу [4088] получил три группы полос, которые в работе [584] были интерпретированы как переходы из состояний  ${}^3\Sigma_u^+$ ,  ${}^3\Pi_{1g}$  и  ${}^1\Pi_{1g}$  ( $T_e$  соответственно 58 000, 67 700 и 75 000  $\text{см}^{-1}$ ) на ряд отталкивательных состояний. Три полосы в области около 2100 Å были отнесены к переходам  ${}^3\Pi_{1g} \rightarrow {}^3\Pi_{1u}$ ,  ${}^3\Pi_{1g} \rightarrow {}^3\Pi_{2u}$  и  ${}^3\Pi_{1g} \rightarrow {}^3\Pi_{0_u}^-$ , и на основании этого был сделан вывод, что состояния  ${}^3\Pi_{1u}$ ,  ${}^3\Pi_{2u}$  и  ${}^3\Pi_{0_u}^-$  являются отталкивательными состояниями.

Этот вывод по существу не подкреплен в работе [584] никакими теоретическими доказательствами. Учитывая, что молекула  $\text{Cl}_2$  имеет большое число других отталкивательных состояний, коррелирующих с диссоциационным пределом  ${}^2P + {}^2P$ , по-видимому, невозможно дать однозначную интерпретацию диффузных полос, тем более что их отнесение к переходу из состояния  ${}^3\Pi_{1g}$  с  $T_e \sim 67 700 \text{ см}^{-1}$  также остается проблематичным. Заключение Асунди и Венкатесварлу о том, что у  $\text{Cl}_2$  состояние  ${}^3\Pi_{1u}$ , в отличие от  $\text{Br}_2$  и  $\text{J}_2$ , является отталкивательным состоянием, внушает сомнение также потому, что стабильность этого состояния растет от  $\text{J}_2$  к  $\text{Br}_2$  (энергии диссоциации молекул  $\text{J}_2$  и  $\text{Br}_2$  в состоянии  ${}^3\Pi_{1u}$  имеют величины около 660 и 2240  $\text{см}^{-1}$ ) и нет оснований ожидать обратной зависимости при переходе от  $\text{Br}_2$  к  $\text{Cl}_2$ .

Очевидно, что окончательно вопрос о стабильности состояний  ${}^3\Pi_{0_u}^-$ ,  ${}^3\Pi_{1u}$  и  ${}^3\Pi_{2u}$  молекулы  $\text{Cl}_2$  не может быть решен до получения новых экспериментальных данных, поддающихся однозначной интерпретации.

Молекулярные постоянные  $\text{Cl}_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  и  $V^3\Pi_{0_u}^-$  могут быть определены в результате анализа системы полос  ${}^3\Pi_{0_u}^+ \leftarrow {}^1\Sigma^+$  в спектре испускания хлора эта система полос была получена Утида [4030] и Китагава [2423] на приборах с низкой дисперсией, точность определения длин волн кантов полос была невелика, и постоянные  $\text{Cl}_2$  не определялись. В поглощении система полос  ${}^3\Pi_{0_u}^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$  была изучена Куном [2498], Накамура [3018] и Эллиоттом [1474, 1476]. В работах [2498, 3018] в спектре наблюдались четыре группы полос с коротковолновой границей в области 4785 Å и были определены волновые числа кантов полос. Соответствующие полосы связаны с переходами с уровней  $v = 0, 1, 2$  и 3 состояния

$X^1\Sigma_g^+$  на высокие колебательные уровни состояния  ${}^3\Pi_{0_u}^+$ . В работах Эллиотта [1474, 1476] спектр поглощения  $Cl_2$  был получен на приборе с большой дисперсией, что позволило разрешить вращательную структуру и определить волновые числа начал 10 полос, в том числе семи полос молекулы  $Cl_2^{35}$  и три полосы молекулы  $Cl_2^{37}$ . На основании измеренного изотопного сдвига в трех полосах молекулы  $Cl_2$  Эллиотт смог уточнить нумерацию полос, наблюдавшихся им и авторами работ [3018, 2498] в спектрах поглощения хлора, и получил следующее уравнение для кантов полос (см. [1476])<sup>2</sup>:

$$v = 17657,7 - 255,7 v' + 5,42 v'^2 + 560,9 v'' - 4,0 v''^2. \quad (IX.1)$$

Значения колебательных постоянных  $Cl_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$ , соответствующие приведенному выше уравнению, приняты в настоящем Справочнике (см. табл. 57). Они совпадают со значениями, рекомендованными в монографии Герцберга [2020] и справочнике [649]. Несмотря на то, что принятые значения колебательных постоянных  $Cl_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  вычислены из данных для четырех нижних колебательных уровней ( $v'' = 0, 1, 2$  и  $3$ ), они, по-видимому, достаточно точно аппроксимируют энергии высоких колебательных уровней этого состояния, так как вычисленные уровни сходятся при  $19\,950\text{ см}^{-1}$ , в то время как диссоциационный предел состояния  $X^1\Sigma_g^+$  лежит на  $19\,969\text{ см}^{-1}$  (см. стр. 264) выше уровня  $v'' = 0$ .

Штамрейх и др. [3839] нашли, что основная частота в спектре комбинационного рассеяния  $Cl_2$  равна  $\Delta G_{1/2} = 557,5 \pm 1\text{ см}^{-1}$ , что находится в хорошем согласии со значением, вычисленным по принятым постоянным:  $\omega_e - 2\omega_e x_e = 556,9\text{ см}^{-1}$ .

Поскольку в работах [1474, 1476] наблюдались только полосы со значениями  $v'' = 1$  и  $v'' = 2$ , Эллиотт смог определить только два значения  $B_v''$ :  $B_1 = 0,2412$  и  $B_2 = 0,2395\text{ см}^{-1}$ . Значения  $B_e$  и  $\alpha_1$ , соответствующие приведенным величинам, приняты в настоящем Справочнике. Поскольку значение  $B_0$  экспериментально не определялось, точность приведенных в табл. 57 вращательных постоянных  $Cl_2$  в  $X^1\Sigma_g^+$ -состоянии относительно невелика.

Колебательные и вращательные постоянные  $Cl_2$  в  $B^3\Pi_{0_u}^+$ -состоянии, приведенные в табл. 57, также приняты по работе Эллиотта [1476]<sup>3</sup>. В связи с тем, что в работах [3018, 2498, 1474, 1476] в спектре поглощения  $Cl_2$  наблюдались только полосы с  $v' \geq 4$ , принятые значения  $T_e$  и колебательных постоянных состояния  ${}^3\Pi_{0_u}^+$  могут содержать небольшие погрешности<sup>4</sup>.

Тем не менее, они хорошо согласуются с найденными недавно Венкатесварлу и Кханна [4093] на основании анализа системы полос в области  $2390\text{--}2600\text{ \AA}$  в спектре испускания  $Cl_2$  (см. табл. 57), принадлежащей к переходу с высокого электронного состояния молекулы  $Cl_2$  в состояние  $B^3\Pi_{0_u}^+$ . В этой системе наблюдались полосы, соответствующие значениям  $v''$  от 0 до 25.

<sup>1</sup> В работах Накамура [3018] и Куна [2498] была дана неправильная нумерация полос, причем Кун считал, что группа полос ( $v', 0$ ) в спектре  $Cl_2$  отсутствует.

<sup>2</sup> В работе [1476] было показано, что разница между волновыми числами кантов и начал полос системы  ${}^3\Pi_{0_u}^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$  не сказывается на точности определении колебательных постоянных.

<sup>3</sup> Следует отметить, что в работе [1474] при определении нумерации полос системы  ${}^3\Pi_{0_u}^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$  на основании изотопного смещения начала одной полосы Эллиотт допустил ошибку в расчете и дал неверную нумерацию. Эта ошибка была обнаружена Берджем [826] и исправлена в следующей работе Эллиотта [1476], в которой был также измерен изотопный сдвиг начала еще двух полос. В последней работе были объяснены ошибки в нумерациях полос, предложенных Куном [2498], Берджем [826] и Эллиоттом [1474]. Однако позже Вейцель [4201] не обратил внимания на то, что замечания, сделанные Берджем, были учтены Эллиоттом в работе [1476], и внес ошибочные исправления в значения постоянных, полученные Эллиоттом в этой работе.

Неверные значения постоянных  $Cl_2$  в состоянии  $B^3\Pi_{0_u}^+$ , вычисленные Вейцелем, очевидно, по недоразумению вошли во многие более поздние работы, в том числе в книгу Герцберга [2020] и справочник [649].

<sup>4</sup> Китагава [2423] показал, что уравнение (IX.1) для кантов полос системы  $B^3\Pi_{0_u}^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , предложенное Эллиоттом, а также принятая в работе [1476] нумерация полос хорошо согласуются с результатами исследования спектра испускания хлора, горящего в водороде.

Принятые значения молекулярных постоянных Cl<sub>2</sub>, ClO и ClF

| Молекула                      | Состояние        | $T_e$                | $\omega_e$          | $\omega_e x_e$    | $B_e$               | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^3$  | $r_e$   |
|-------------------------------|------------------|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------|
|                               |                  | см <sup>-1</sup>     |                     |                   |                     |                       |                   |         |
| Cl <sub>2</sub> <sup>35</sup> | $X^1\Sigma_g^+$  | 0                    | 564,9               | 4,0               | 0,2438              | 0,17                  | 0,18 <sup>a</sup> | 1,988   |
|                               | $B^3\Pi_{0_u^+}$ | 17809,7 <sup>b</sup> | 261,12 <sup>b</sup> | 5,42              | 0,161               | 0,2 <sup>г</sup>      | —                 | 2,41    |
| Cl <sup>35</sup> O            | $X^2\Pi$         | 0                    | 868                 | 7,5               | 0,6425 <sup>д</sup> | 0,69 <sup>e</sup>     | 2,2               | 1,546   |
|                               | $A^3\Pi^*$       | 31022,2              | 563,39              | 9,31 <sup>з</sup> | 0,4809              | 0,53 <sup>и</sup>     | —                 | 1,79    |
| Cl <sup>35</sup> F            | $X^1\Sigma^+$    | 0                    | 787,5               | 7                 | 0,516509            | 0,4359                | 0,891             | 1,62813 |
|                               | $B^3\Pi_{0^+}$   | 18787,7              | 380,4               | 11,2              | 0,372               | 1,4                   | —                 | 1,91    |

<sup>a</sup> Вычислено по соотношению (1.36).

<sup>b</sup> В книге Герцберга [2020] и справочнике [649] принимается (в см<sup>-1</sup>):  $T_e = 18310,5$ ,  $\omega_e = 239,4$ ,  $\omega_e x_e = 5,42$ ,  $B_e = 0,158$ ,  $\alpha_1 = 0,003$ .

<sup>в</sup> Согласно данным Венкатесварлу и Кханна [4093] (в см<sup>-1</sup>):  $\omega_e = 260,69$ ,  $\omega_e x_e = 5,35$ ,  $\omega_e y_e = 0,0178$ ,  $\omega_e z_e = 1,15 \cdot 10^3$ .

<sup>г</sup>  $\alpha_2 = -1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>д</sup> Приведена постоянная для  $v = 0$ .

<sup>e</sup> Вычислено по соотношению (1.38).

<sup>ж</sup>  $A \sim 200$  см<sup>-1</sup>.

<sup>з</sup>  $\omega_e y_e = -0,07$  см<sup>-1</sup>.

<sup>и</sup>  $\alpha_2 = -4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>.

Точность приведенных в табл. 57 значений вращательных постоянных Cl<sub>2</sub> в состоянии  $B^3\Pi_{0_u^+}$  существенно ниже, так как в работах [1476, 1474] вращательная структура была исследована только в полосах с  $v' = 6, 7, 8$  и  $11, 12, 13$ . Соответствующие значения  $B_v$ , вычисленные Эллиоттом в работе [1476], если их отложить на графике зависимости  $B_v$  от  $v$ , ложатся на две пересекающиеся прямые, что не позволяет описать их функцией  $B_v = B_0 - \alpha_1 v$  и получить удовлетворительное значение  $B_e$  или  $B_0$ . Приведенные в табл. 57 значения постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  вычислены при подготовке настоящего Справочника по значениям  $B_v$ , приведенным в работе [1476].

В последние годы в ряде работ (см. [4088, 4093, 2391, 1953, 1955, 2584]) были исследованы спектры хлора, связанные с высокими электронными состояниями молекулы Cl<sub>2</sub>. Все эти электронные состояния имеют энергии возбуждения, превышающие  $50\,000$  см<sup>-1</sup>, и не рассматриваются в настоящем Справочнике. Интерпретация наблюдавшихся переходов и систематика высоких электронных состояний молекулы Cl<sub>2</sub> могут быть найдены в работах Асунди и Венкатесварлу [584], Харанатха и Рао [1955] и Ли и Уолша [2584].

**ClO.** Впервые спектр ClO был получен Паннетье и Гейдоном [3173] в 1948 г. при исследовании излучения пламени водорода, горящего в кислороде с добавками хлора. Полосы, расположенные в области  $3500\text{--}4500$  Å, не имели четких кантов и в значительной степени перекрывались полосами гидроксидов, что существенно затруднило их анализ. По спектрограммам, полученным на приборе с низкой дисперсией, авторы [3173] определили длины волн 20 кантов с точностью до  $2\text{--}5$  Å ( $\pm 10\text{--}30$  см<sup>-1</sup>) и расположили их в схему Деландра, однако определение значений колебательного квантового числа  $v''$  и колебательных постоянных ClO оказалось невозможным.

В 1950 г. Портер [3301, 3303] получил спектр поглощения ClO при импульсном фотолизе хлора в присутствии кислорода. Система полос состояла из двух прогрессий и простиралась от  $2630$  до  $3040$  Å. По виду полос, а также на основании теоретических соображений наблюдавшаяся система полос была отнесена к переходу  $^2\Pi \leftarrow ^2\Pi$ , а каждая прогрессия — к переходам с одной из двух компонент нижнего ( $v'' = 0$ ) колебательного уровня основного состояния на ряд уровней возбужденного состояния. Низкая дисперсия прибора и сложный характер спектра не позволили провести анализ вращательной структуры полос ClO.

На основании результатов своих измерений и данных [3173] по спектру испускания СЮ Портер оценил волновое число канта полосы 0—0 ( $\sim 30\,900\text{ см}^{-1}$ ) и дал нумерацию остальных полос<sup>1</sup>. Колебательные постоянные СЮ, вычисленные Портером, равны (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_e'' = 868$ ;  $\omega_e x_e'' = 7,5$ ;  $\omega_e' = 557$  и  $\omega_e x_e' = 11$ . Следует отметить, что они плохо описывают волновые числа кантов полос. Так, расхождения между значениями, вычисленными по этим постоянным и найденными Паннетье и Гейдоном из спектра испускания, достигают 100—150  $\text{см}^{-1}$ .

В 1958 г. Дьюри и Рамзи [1428] вновь исследовали спектр поглощения СЮ при импульсном фотоллизе хлора в присутствии кислорода. Спектр был получен на приборе с высокой дисперсией и состоял из прогрессии полос ( $v'' = 0$ ). В коротковолновой области наблюдалось схождение полос к пределу, за которым начинался континуум. Перед пределом схождения полос вращательная структура спектра имела сложный вид из-за перекрывания полос. В длинноволновой области вращательная структура была проще, но во многих полосах вращательные линии были размыты благодаря преддиссоциации верхнего состояния.

Принимая для исследованных полос нумерацию, предложенную Портером [3301], Дьюри и Рамзи определили значения колебательных и вращательных постоянных СЮ в возбужденном состоянии, причем колебательные постоянные были вычислены по началам полос. Это позволило уточнить при помощи экстраполяции волновых чисел начал полос прогрессии  $v'' = 0^2$  волновое число полосы 0—0, которое было найдено равным  $30869,7\text{ см}^{-1}$ . Постоянные СЮ в возбужденном  $A^2\Pi$ -состоянии, найденные в работе [1428], приведены в табл. 57 и принимаются в Справочнике.

Поскольку в работе [1428] наблюдалась только прогрессия  $v'' = 0$ , колебательные постоянные и постоянная взаимодействия вращения и колебания  $\alpha_1$  в основном состоянии не могли быть определены. Принятые в Справочнике значения  $B_0$  и  $D_0$  в состоянии  $X^2\Pi$  были вычислены Дьюри и Рамзи из анализа полосы 12 — 0, свободной от перекрывания другими полосами. На основании теоретического анализа и полученных данных авторы работы [1428] пришли к выводу, что оба наблюдавшихся состояния СЮ являются обращенными состояниями  $^2\Pi$  и определили значения постоянной дублетного расщепления СЮ для двух колебательных уровней ( $v' = 5$  и  $v' = 10$ ) верхнего состояния. Постоянную дублетного расщепления основного состояния определить не удалось. Для колебательных постоянных СЮ в состоянии  $X^2\Pi$  в Справочнике принимаются значения, предложенные Портером. Расхождения между значениями  $\Delta G_{v''+1/2}$ , вычисленными по принятым постоянным и на основании экспериментальных данных Паннетье и Гейдона, не превышают  $\pm 20\text{ см}^{-1}$ , что лежит в пределах точности определения волновых чисел кантов полос СЮ. Экстраполяция колебательных уровней  $X^2\Pi$ -состояния СЮ по этим постоянным приводит к диссоциационному пределу, удовлетворительно согласующемуся с энергией диссоциации СЮ (см. стр. 264). Погрешность принятых в Справочнике значений  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  СЮ в состоянии  $X^2\Pi$  составляет  $\pm 15$  и  $\pm 2,5\text{ см}^{-1}$  соответственно.

**ClF.** К настоящему времени изучены вращательный [1742] и колебательно-вращательный [3073] спектры молекулы ClF, а также система полос  $^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma$  в ее электронном спектре [4127, 3660].

Впервые исследование спектра этой молекулы было выполнено Вархафтигом [4127], который на основании анализа ряда полос ( $v'' \leq 1$ ,  $v' \leq 17$ ) системы  $^3\Pi_{0+} \leftarrow ^1\Sigma$  определил постоянные ClF в обоих состояниях. Однако найденные значения колебательных постоянных неудовлетворительно описывают приведенные в работе [4127] значения волновых чисел начал полос, причем расхождения между вычисленными и найденными экспериментально значениями достигают нескольких сотен обратных сантиметров. Шумахер, Шмиц и Бродерсен [3660] вновь исследовали систему полос  $^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$  и наблюдали переходы с трех

<sup>1</sup> Оценка была выполнена при помощи экстраполяции волновых чисел полос прогрессии  $v'' = 0$ , наблюдавшейся в поглощении, в сторону увеличения. При этом для лучшего согласования данных волновое число полосы 4—0 было увеличено на  $20\text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> В соответствии с принятой нумерацией в прогрессии, наблюдавшейся в работе [1428], присутствовали полосы с  $v' > 5$ .

уровней основного состояния на ряд уровней верхнего состояния вплоть до  $v' = 16$ . На основании полученных данных авторы работы [3660] определили колебательные постоянные ClF в обоих состояниях и при помощи короткой экстраполяции нашли диссоциационный предел  ${}^3\Pi_{0+}$ -состояния. Однако найденные в этой работе значения колебательных постоянных основного состояния ( $\omega_e = 787,5 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e x_e = 7 \text{ см}^{-1}$ ) не могут рассматриваться как достаточно точные, поскольку они получены из переходов с трех нижних колебательных уровней основного состояния.

Нильсен и Джонс [3073] исследовали инфракрасный спектр поглощения ClF и наблюдали основную частоту и первый обертоном молекул  $\text{Cl}^{35}\text{F}$  и  $\text{Cl}^{37}\text{F}$ . На основании полученных данных они [3073] определили значения частоты колебания и постоянной ангармоничности, равные 786,34 и 5,23  $\text{см}^{-1}$ , т. е. близкие к постоянным, найденным при анализе электронного спектра ClF в работе [3660]. Следует отметить, что уравнение для кантов полос системы  ${}^3\Pi_{0+} - {}^1\Sigma^+$ , в котором постоянные основного состояния приняты по Нильсену и Джонсу [3073], а возбужденного — по работе Шумахера с сотрудниками [3660], описывает частоты кантов полос для  $v' \leq 9$ , найденные в работах [4127, 3660]<sup>1</sup> с точностью  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

В Справочнике принимаются значения колебательных постоянных ClF по работе [3660]. Принятые значения постоянных основного состояния ClF, по-видимому, достаточно точно описывают энергию высоких колебательных уровней этого состояния<sup>2</sup>.

Вращательные постоянные ClF в  $X^1\Sigma^+$ -состоянии, приведенные в табл. 57, приняты на основании результатов прецизионного исследования микроволнового спектра этой молекулы, выполненного Гильбертом, Робертсом и Грисурдом [1742]. Близкие значения вращательных постоянных ClF в  $X^1\Sigma^+$ -состоянии были получены Вархафтигом [4127] при анализе вращательной структуры полос системы  ${}^3\Pi_{0+} - {}^1\Sigma^+$ . Вращательные постоянные ClF в  ${}^3\Pi_{0+}$ -состоянии приняты по данным [4127].

Следует отметить, что молекула ClF, так же как молекулы других двухатомных интергалогидных соединений и самих галогенов, должна иметь несколько электронных состояний с небольшими энергиями, в том числе другие компоненты нижнего возбужденного состояния  ${}^3\Pi$ . Большая часть этих состояний должна быть отталкивательной. Соответствующие экспериментальные данные для ClF отсутствуют, однако у JCl и JBr (см. табл. 69), помимо состояния  ${}^3\Pi_{0+}$ , имеются стабильные состояния  ${}^3\Pi_1$  и  $0^+$  с низкими энергиями возбуждения. Можно предполагать, что у молекулы ClF другие компоненты нижнего  ${}^3\Pi$ -состояния также имеют минимум на кривых потенциальной энергии.

**ClO<sub>2</sub>.** Исследования спектров поглощения двуокиси хлора [3078, 1166, 1167] и изучение строения молекулы ClO<sub>2</sub> методом дифракции электронов [1420, 3203, 953] показали, что в основном электронном состоянии молекула ClO<sub>2</sub> имеет симметричную нелинейную структуру (точечная группа  $C_{2v}$ ). Электронный спектр двуокиси хлора, расположенный в области 2600—5200 Å и связанный с переходом  ${}^2A_2 \leftarrow {}^2B_1$ , исследовался в работах [4040, 2491, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169]. Наиболее детальное исследование электронного спектра ClO<sub>2</sub> было выполнено в работах Куна и Ортица [1165, 1166, 1168, 1169], в которых спектр был снят на приборе с большой дисперсией. В ряде полос была разрешена тонкая структура, различались отдельные подполосы и наблюдался изотопный эффект. Последнее обстоятельство существенно облегчило анализ колебательной структуры спектра.

Успешному анализу электронного спектра двуокиси хлора способствовали исследования инфракрасного спектра этой молекулы. Впервые инфракрасный спектр двуокиси хлора был получен Бэйли и Касси [611], которые наблюдали в нем четыре полосы, две из которых (954 и 1105  $\text{см}^{-1}$ ) были интерпретированы как основные частоты этой молекулы. Ку [2491] одновременно с электронным спектром ClO<sub>2</sub> исследовал ее колебательно-вращательный спектр в области 2500—910  $\text{см}^{-1}$  (4—11  $\mu\text{к}$ ) и нашел в нем три полосы, совпавшие с наблюдавшимися в работе [611]. В 1951 г. инфракрасный спектр двуокиси хлора был изучен

<sup>1</sup> Канты полос с  $v \geq 10$  размыты, и точность определения их волновых чисел существенно ниже.

<sup>2</sup> Согласно принятым постоянным колебательные уровни основного состояния сходятся при 21 400  $\text{см}^{-1}$ , в то время как энергия диссоциационного предела состояния  $X^1\Sigma^+$  (см. § 38) равна 21 108  $\text{см}^{-1}$ . Уровни, вычисленные по постоянным, найденным в работе [3073], сходятся в области 24 400  $\text{см}^{-1}$ .

Хедбергом [1980] в области  $10\,000\text{--}666\text{ см}^{-1}$  (от 1 до 15  $\mu\text{к}$ ). Помимо полос, наблюдавшихся в работах [2491, 611], Хедберг получил еще две полосы, которые он интерпретировал как  $3\nu_3$  и  $2\nu_1 + \nu_3$ .

Следует отметить, что в работах Бэйли и Касси, Ку и Хедберга полосы  $\text{ClO}_2$ , связанные с деформационным колебанием, не наблюдались.\*

Для определения частоты деформационного колебания  $\text{ClO}_2$  из инфракрасного спектра Нильсен и Вольтц [3078] вновь исследовали спектр двуокиси хлора в области  $5000\text{--}250\text{ см}^{-1}$  (от 2 до 40  $\mu\text{к}$ ). Авторами последней работы были определены волновые числа кантов 10 полос, в том числе четырех новых, включая  $\nu_2 = 445\text{ см}^{-1}$ , и уточнены благодаря разрешению вращательной структуры волновые числа начал полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . На основании полученных ими данных Нильсен и Вольтц нашли значения  $x_{11}$ ,  $x_{33}$ ,  $x_{13}$ ,  $x_{12} + x_{23}$ ,  $\omega_1^0$ ,  $\omega_3^0$  и, принимая значение  $x_{22} = 0,8\text{ см}^{-1}$ , предложенное Куном и Ортицем в работе [1168], определили постоянные  $x_{23}$  и  $\omega_2^0$ .

Наиболее надежные значения колебательных постоянных  $\text{ClO}_2$  были получены Куном и Ортицем [1169], которые провели анализ электронного спектра поглощения  $\text{ClO}_2$ , включающий 144 полосы, принадлежащие к 17 прогрессиям, и определили колебательные постоянные этой молекулы в возбужденном электронном состоянии и постоянные  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $x_{11}$ ,  $x_{22}$  и  $x_{12}$  основного состояния. На основании результатов собственных измерений и данных, полученных Нильсеном и Вольтцем [3078] при исследовании инфракрасного спектра, Кун и Ортиц вычислили значения колебательных постоянных  $\text{ClO}_2$ , приведенные в табл. 58 и принятые в настоящем Справочнике.

Спектр комбинационного рассеяния  $\text{ClO}_2$  в растворе исследовался в работе Куумзелиса [2500], который нашел  $\nu_1 = 935 \pm 8\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с данными, полученными при исследованиях инфракрасного и электронного спектров этой молекулы.

Структурные параметры молекулы  $\text{ClO}_2$  исследовались методом дифракции электронов в работах Брокуэя [953] ( $r_{\text{Cl-O}} = 1,53\text{ \AA}$ ), Паулинга и Брокуэя [3203] ( $r_{\text{Cl-O}} = 1,53 \pm 0,02\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OClO} = 137 \pm 15^\circ$ ) и Дьюница и Хедберга [1420] ( $r_{\text{Cl-O}} = 1,491 \pm 0,014\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OClO} = 116,5 \pm 2,5^\circ$ ). В последней работе на электронограммах было получено семь дифракционных колец, а при их расшифровке использованы как метод последовательных приближений, так и метод радиального распределения (по Шумейкеру).

Таблица 58

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{ClO}_2(\sigma = 2)$

| Состояние | $T_e$            | $\omega_1$ | $\omega_2$ | $\omega_3$ | $x_{11}$ | $x_{22}$ | $x_{33}$ | $x_{12}$ | $x_{13}$ | $x_{23}$ | $I_A I_B I_C$<br>$10^{-117} (\text{г см}^2)^3$ |
|-----------|------------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
|           | $\text{см}^{-1}$ |            |            |            |          |          |          |          |          |          |  |
| ${}^2B_1$ | 0                | 962,8      | 455,4      | 1128,2     | -4,4     | 0        | -2,0     | -3,0     | -14,4    | -13      | 146,47   |
| ${}^2A_2$ | 21369,5          | 711,4      | 298,0      | 756,1      | -2,44    | -1,4     | 10,2     | -4,36    | -7,4     | -6,9     | 304,85   |

При исследованиях электронного и инфракрасного спектров  $\text{ClO}_2$  в работах [1166, 3078] была частично разрешена вращательная структура полос этой молекулы. Кун [1166] в результате анализа структуры пяти полос определил величины  $B''$ ,  $(\Delta A - \Delta B)$  и  $\Delta B'$  и, приняв по данным [953]  $r_{\text{Cl-O}} = 1,53\text{ \AA}$ , нашел для основного состояния  $\angle \text{OClO} = 109 \pm 3^\circ$ , а для возбужденного —  $r_{\text{Cl-O}} = 1,805 \pm 0,05\text{ \AA}$  и  $\angle \text{OClO} = 92 \pm 6^\circ$ . После опубликования работы Дьюница и Хедберга [1420] Кун [1167] обработал заново экспериментальные данные, полученные в работе [1166], и нашел для основного состояния  $r_{\text{Cl-O}} = 1,484\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OClO} = 115^\circ,3$ , а для возбужденного состояния  $r_{\text{Cl-O}} = 1,648\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OClO} = 104^\circ$ .

Нильсен и Вольтц [3078] на основании анализа вращательной структуры Q-ветви полосы  $\nu_1$  определили величину  $(A_{000} - B_{000})$  основного состояния  $\text{ClO}_2$ . Используя данные, полученные Дьюницем и Хедбергом, и результаты собственных измерений, Нильсен и

Вольц получили следующие значения структурных параметров  $\text{ClO}_2$ :  $r_{\text{Cl-O}} = 1,49 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{OClO} = 118^\circ,5$ . Приведенное в табл. 58 произведение главных моментов инерции  $\text{ClO}_2$  в  ${}^2B_1$ -состоянии вычислено по этим величинам, а в  ${}^2A_2$ -состоянии — по значениям  $r_{\text{Cl-O}}$  и  $\angle \text{OClO}$ , найденным Куном [1167].

$\text{Cl}_2\text{O}$ . Молекула  $\text{Cl}_2\text{O}$  имеет нелинейную симметричную структуру (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ).

Инфракрасный спектр монооксида хлора впервые был изучен Бэйли и Касси [615]. В области  $10\,000\text{--}555 \text{ см}^{-1}$  (от 1 до 18  $\mu\text{к}$ ) авторы [615] наблюдали четыре полосы: 640, 973, 1245 и  $1311 \text{ см}^{-1}$ , причем к наиболее длинноволновой полосе примыкала еще одна полоса около  $680 \text{ см}^{-1}$ , которая была приписана молекуле  $\text{CO}_2$ . На основании изучения интенсивности и структуры наблюдавшихся полос Бэйли и Касси отождествили полосы 973, 1245 и  $640 \text{ см}^{-1}$  с основными частотами  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_2$  молекулы  $\text{Cl}_2\text{O}$ ; при этом четвертая полоса —  $1311 \text{ см}^{-1}$  интерпретировалась как частота  $2\nu_2$ . Авторы работы [615] отмечали, что отнесение полосы  $640 \text{ см}^{-1}$  является неоднозначным и она может быть первым обертоном колебания  $\nu_2$ .

Хеттнер, Польшман и Шумахер в краткой заметке [2058] обратили внимание на то, что полоса в области  $680 \text{ см}^{-1}$ , приписанная Бэйли и Касси молекуле  $\text{CO}_2$ , в действительности также должна принадлежать молекуле  $\text{Cl}_2\text{O}$ , поскольку в изученном спектре не наблюдалась другая интенсивная полоса двуоксида углерода ( $\nu_3$ ), что делает маловероятным присутствие  $\text{CO}_2$  в качестве примеси. Это подтверждается расчетами Сезерленда и Пенни [3906], которые показали, что принятое в работе Бэйли и Касси [615] отнесение частот  $\text{Cl}_2\text{O}$  приводит к слишком высоким значениям силовых постоянных. Принимая, что полоса  $680 \text{ см}^{-1}$  принадлежит молекуле  $\text{Cl}_2\text{O}$ , Сезерленд и Пенни интерпретировали ее как основную частоту симметричного валентного колебания ( $\nu_1$ ), а полосу  $640 \text{ см}^{-1}$  — как первый обертон частоты  $\nu_2$ , которой они приписали величину около  $330 \text{ см}^{-1}$ . Три остальные полосы, наблюдавшиеся Бэйли и Касси, были интерпретированы авторами [3906] как  $\nu_3$  ( $973 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2 + \nu_3$  ( $1245 \text{ см}^{-1}$ ) и  $2\nu_1$  ( $1331 \text{ см}^{-1}$ ). Отнесение частот  $\text{Cl}_2\text{O}$ , предложенное Сезерлендом и Пенни, принято в монографии Герцберга [152]. Следует отметить, что спектр комбинационного рассеяния  $\text{Cl}_2\text{O}$  не исследовался, и это существенно затрудняет отнесение частот, наблюдавшихся в инфракрасном спектре.

Хедберг [1980], исследуя спектр  $\text{HOCl}$ , нашел, что полоса  $\nu_2$  этой молекулы лежит в области  $1242 \text{ см}^{-1}$ . Изучив спектр  $\text{HOCl}$  в этой области, Хедберг пришел к выводу, что полоса  $1245 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшаяся ранее Бэйли и Касси, должна принадлежать молекуле  $\text{HOCl}$ , образующейся благодаря взаимодействию  $\text{Cl}_2\text{O}$  со следами воды.

На основании изучения спектра  $\text{Cl}_2\text{O}$  в области  $660\text{--}10\,000 \text{ см}^{-1}$  (от 1 до 15  $\mu\text{к}$ ) Хедберг [1980] рекомендует значения основных частот, приведенные в табл. 59. Так же как в предыдущей работе Бэйли и Касси [615], в работе Хедберга частота  $\nu_2$  не наблюдалась и ее величина была оценена, принимая  $640 \text{ см}^{-1}$  за обертоны  $2\nu_2$ .

Значения частот, рекомендованные Хедбергом, принимаются в Справочнике; погрешность принятого значения  $\nu_2$  в настоящее время не может быть установлена. Если в работах [3906, 1980] дано правильное отнесение полосы  $640 \text{ см}^{-1}$ , эта погрешность не превышает  $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ , в противном случае она может оказаться значительно более высокой.

Структурные параметры молекулы  $\text{Cl}_2\text{O}$  определялись методом дифракции электронов в работах [3907, 3203, 1420]. В последней работе Дьюниц и Хедберг в результате расшифровки электронограмм, содержащих 13 дифракционных колец, методами радиального распределения и последовательных приближений нашли значения  $r_{\text{Cl-O}} = 1,701 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{ClOCl} = 110,8 \pm 1^\circ,0$ , которые хорошо согласуются с результатами предыдущих, менее точных исследований. Произведение главных моментов инерции  $\text{Cl}_2\text{O}$ , приведенное в табл. 59, вычислено для  $r_{\text{Cl-O}} = 1,701 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{ClOCl} = 110^\circ,8$ .

После окончания работы над материалами данной главы авторам Справочника стала известна работа Джексона и Миллена [2197], которые исследовали микроволновый спектр  $\text{Cl}_2\text{O}$  и определили значения вращательных постоянных этой молекулы:  $A_{000} = 1,4025$ ,  $B_{000} = 0,1228$  и  $C_{000} = 0,1127 \text{ см}^{-1}$ . Этим вращательным постоянным соответствуют значения  $I_{A|B|C} = 1129,8 \cdot 10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ ,  $r_{\text{Cl-O}} = 1,70 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{ClOCl} = 110^\circ$ , что хорошо согласуется с величинами, принятыми в Справочнике.

**НОСl.** Спектр молекулы НОСl исследовался только в одной работе, выполненной Хедбергом и Баджером [1981]. Эти авторы исследовали инфракрасный спектр поглощения газообразной НОСl в области  $7143\text{--}714\text{ см}^{-1}$  (1,4—14 мк) и наблюдали три основные частоты и обертона  $2\nu_1$ , который был получен также на приборе с большой дисперсией. На основании наблюдавшихся интервалов тонкой структуры полосы  $2\nu_1$  Хедберг и Баджер<sup>1</sup> нашли  $A'' - \frac{1}{2}(B'' + C'') = 19,97\text{ см}^{-1}$  и  $\frac{1}{2}(B'' + C'') = 0,48\text{ см}^{-1}$ . Предположив, что в молекуле НОСl длина связи О — Н равна 0,967 Å (как в Н<sub>2</sub>О), а длина связи Сl — О равна 1,70 Å (как в Сl<sub>2</sub>О), и вычислив найденные экспериментально величины  $A - \frac{1}{2}(B + C)$  и  $\frac{1}{2}(B + C)$  для разных значений угла Н — О — Сl, авторы работы [1981] пришли к выводу, что наилучшее согласие достигается при угле 113°.

Таблица 59

Принятые значения молекулярных постоянных Сl<sub>2</sub>О и НОСl

| Молекула          | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_A I_B I_C$  | $\sigma$ |
|-------------------|------------------|---------|---------|--|----------|
|                   | см <sup>-1</sup> |         |         | 10 <sup>-117</sup> (г·см <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> |          |
| Сl <sub>2</sub> О | 688              | 320     | 969     | 1170   | 2        |
| НОСl              | 1242             | 739     | 3626    | 4,4  | 1        |

Однако сравнение с валентным углом кислорода в других молекулах типа  $XY_2$  заставляет предполагать, что эта величина завышенная. Повторный расчет величин  $A - \frac{1}{2}(B + C)$  и  $\frac{1}{2}(B + C)$ , выполненный в работе Гурвича и Новикова [176] для разных значений угла между связями и длин связей О — Н и Сl — О, показал, что наилучшее совпадение достигается при угле  $104 \pm 3^\circ$  и тех же значениях  $r_{\text{Cl-O}}$  и  $r_{\text{O-H}}$ , которые приняты в работе [1981].

В табл. 59 приведены значения основных частот НОСl, принятые по данным [1981], и произведение главных моментов инерции, вычисленное для угла  $104^\circ$ ,  $r_{\text{Cl-O}} = 1,70$  и  $r_{\text{O-H}} = 0,967$  Å. Погрешности принятых структурных параметров молекулы НОСl могут достигать  $\pm 3^\circ$ ,  $\pm 0,05$  и  $\pm 0,01$  Å соответственно.

### § 37. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции хлора и его соединений, рассматриваемых в настоящей главе, вычисленные без учета межмолекулярного взаимодействия для температур 293,15—6000°К, приведены в табл. 47—52, 56 и 57 II тома Справочника. Ввиду недостаточной точности данных о молекулярных постоянных ряда соединений хлора при расчете их термодинамических функций различие постоянных отдельных изотопных модификаций во внимание не принималось (за исключением Сl<sub>2</sub> и СlF). В связи с отсутствием данных о постоянных межмолекулярного потенциала хлора и его соединений сведения о вириальных коэффициентах соответствующих газов в настоящем Справочнике не приводятся.

**Сl.** Электронные составляющие термодинамических функций одноатомного хлора были вычислены по уравнениям (II. 20), (II. 21) и постоянным, приведенным в табл. 56. Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8), (II.9), с значениями  $A_\Phi = 3,3532$  и  $A_S = 8,3214$  кал/г-атом·град.

<sup>1</sup> При анализе спектра НОСl Хедберг и Баджер принимали для энергии вращательных уровней асимметричного волчка вместо уравнения (1.61) соотношение  $F(J_\tau) = \frac{1}{2}(B \mp C) J(J \mp 1) \mp [A - \frac{1}{2}(B \mp C)] J_\tau$  (см. [152], стр. 60).

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций определяются главным образом неточностью физических постоянных и не превышают  $0,005 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

Термодинамические функции одноатомного хлора, вычисленные ранее в работах [112, 3314, 1718, 2142, 1514, 3680, 3426, 2462] и первом издании настоящего Справочника в различных интервалах температур вплоть до  $6000^\circ\text{K}$  [2142] и  $8000^\circ\text{K}$  [2462], совпадают с приведенными в табл. 47 (II) в пределах  $0,001\text{—}0,002 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . В книге Цейзе [4384] приведены термодинамические функции Cl, вычисленные в работе [1718]; в справочнике Сталла и Зинке [3894] и III серии справочника Бюро стандартов [3680] приводятся данные работы [1514].

Cl<sup>-</sup>. Поступательные составляющие термодинамических функций отрицательно заряженного одноатомного хлора вычислялись по тем же соотношениям, что для одноатомного нейтрального хлора. Электронные составляющие термодинамических функций Cl<sup>-</sup> равны нулю, поскольку ион Cl<sup>-</sup> (см. стр. 249) не имеет стабильных возбужденных электронных состояний, а его основным состоянием является <sup>1</sup>S-состояние.

Расхождения между значениями термодинамических функций Cl<sup>-</sup>, приведенными в первом и в настоящем изданиях Справочника (около  $0,002 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ), обусловлены различием физических постоянных, принятых в расчетах. Другие расчеты термодинамических функций отрицательно заряженного одноатомного хлора в литературе неизвестны.

Cl<sub>2</sub>. Термодинамические функции двухатомного хлора, приведенные в табл. 49 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln\Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln\Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137), (II.138)]<sup>†</sup> для равновесной изотопной смеси хлора. Расчет был выполнен по усредненным значениям молекулярных постоянных Cl<sub>2</sub>, найденным на основании принятых выше постоянных молекулы Cl<sub>2</sub><sup>35</sup>, по соотношениям (1.43). В табл. 60 приведены значения C<sub>Ф</sub> и C<sub>З</sub> для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора,  $\theta$  и  $x$  — для расчетов по таблицам ангармонического осциллятора и коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138).

Молекула Cl<sub>2</sub> имеет относительно низкую величину энергии диссоциации, поэтому в расчетах термодинамических функций хлора при высоких температурах по приближенным методам необходимо учитывать конечное число дискретных вращательных состояний молекул газа. Соответствующие поправки были вычислены по соотношениям (II.59), (II.60); они становятся существенными при температурах  $2500\text{—}3000^\circ\text{K}$ , а к  $6000^\circ\text{K}$  достигают величин порядка  $0,15$  и  $0,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  соответственно.

В § 36 отмечалось, что молекула хлора имеет большое число возбужденных электронных состояний с низкими энергиями, однако все эти состояния являются отталкивательными и не должны учитываться при расчетах термодинамических функций, за исключением состояния <sup>3</sup>Π<sub>u</sub>. Учет этого состояния в значениях термодинамических функций хлора затруднителен из-за отсутствия достоверных данных о стабильности состояний <sup>3</sup>Π<sub>1u</sub>, <sup>3</sup>Π<sub>2u</sub> и <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>-</sup> и низкой энергии диссоциации Cl<sub>2</sub> в состоянии <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup>, что приводит к значительным ошибкам при расчете составляющей состояния <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> по приближенным методам. Вычисление составляющих состояния <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>-</sup> непосредственным суммированием по уровням энергии представляется неоправданным из-за отсутствия достоверных данных о вращательных постоянных Cl<sub>2</sub> в этом состоянии.

В настоящем Справочнике составляющие состояния <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  были вычислены по наиболее простой методике (уравнения (II.120), (II.121)), причем статистический вес был принят равным 6, предполагая, что все четыре состояния: <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup>, <sup>3</sup>Π<sub>1u</sub>, <sup>3</sup>Π<sub>2u</sub> и <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>-</sup> стабильны (см. стр. 251). Очевидно, что учет разницы в энергиях возбуждения этих состояний, как это сделано в работе [3314], при отсутствии достоверных данных о стабильности состояний <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup>, <sup>3</sup>Π<sub>1u</sub> и <sup>3</sup>Π<sub>2u</sub> не имеет смысла.

При низких температурах погрешности вычисленных значений термодинамических функций двухатомного хлора определяются неточностью принятых в расчет значений физических постоянных и вращательной постоянной  $Cl_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  и не превышают 0,01 кал/моль·град. При высоких температурах (выше 2000—3000° К) становятся существенными ошибки из-за приближенного учета составляющих состояния  $^3\Pi_u$ . Общие погрешности в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $S_{3000}^0$  оцениваются в 0,03 и 0,2 кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции  $Cl_2$  вычислялись ранее в ряде работ, среди них следует отметить работы Джиока с сотрудниками [1718, 3706] ( $T \leq 3000^\circ \text{ К}$ , метод Джиока и Оверстрита), Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] ( $T \leq 6000^\circ \text{ К}$ ), Буткова [112], Келли [2363] ( $T \leq 3000^\circ \text{ К}$ ), Рибо [3426] ( $T \leq 3000^\circ \text{ К}$ ), Эванса и др. [1514] ( $T \leq 3000^\circ \text{ К}$ ) и Поттера [3314] ( $T \leq 5000^\circ \text{ К}$ ). При температурах до 3000° К результаты всех этих расчетов удовлетворительно согласуются между собой и со значениями термодинамических функций, приведенными в настоящем Справочнике (за исключением данных [112, 2142], вычисленных в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор). При более высоких температурах расхождения в основном обусловлены различием принятых методов расчета. В частности, результаты расчетов Поттера [3314] отличаются от приведенных в Справочнике на 0,038 (0,103) и 0,113 (0,305) кал/моль·град в значениях  $\Phi_{3000}^*$  ( $S_{3000}^0$ ) и  $\Phi_{5000}^*$  ( $S_{5000}^0$ ) соответственно. Следует отметить, что в работе [3314] состоянию  $^3\Pi_u$  приписывался статистический вес 5 (предполагая, что  $^3\Pi_{ou}$  является отталкивательным состоянием), причем для молекулярных постоянных  $Cl_2$  в этом состоянии были приняты ошибочные значения, приведенные в монографии Герцберга (см. третье примечание на стр. 252).

В книге Цейзе [4384] для термодинамических функций  $Cl_2$  приводятся результаты расчетов Джиока, в справочниках [3680] и [3894] — данные работы [1514]. Расхождения между значениями термодинамических функций  $Cl_2$ , приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены тем, что в первом издании в расчеты не были внесены поправки для ограничения суммирования по  $J$ .

$ClF$ . Термодинамические функции однофтористого хлора, приведенные в табл. 57 (II), были вычислены по уравнениям (II.161), (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись методом Гордона и Барнес [соотношения (II.137), (II.138)] для равновесной изотопной смеси  $Cl^{35}F$  и  $Cl^{37}F$ . Расчет был выполнен по усредненным значениям молекулярных постоянных  $ClF$ , вычисленным по соотношениям (I.43) на основании величин, приведенных в табл. 57. В табл. 60 приведены значения величин  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения,  $\theta$  и  $x$  — для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленных по усредненным значениям молекулярных постоянных  $ClF$ . Молекула  $ClF$  имеет относительно низкую энергию диссоциации, поэтому при расчете термодинамических функций однофтористого хлора по приближенному методу в расчет необходимо ввести поправки для ограничения числа вращательных уровней энергии в состоянии  $X^1\Sigma^+$ . Соответствующие поправки были вычислены по соотношениям (II.59) (II.60).

Составляющие возбужденного электронного состояния  $^3\Pi$  молекулы  $ClF$  вычислялись по соотношениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных этой молекулы в

Таблица 60

Значения постоянных в формулах для расчета термодинамических функций  $Cl_2$ ,  $ClO$  и  $ClF$

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$ | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|----------|---------|
|          | град     |                |                      |                      |                 | град <sup>-1</sup>         |          |         |
| $Cl_2$   | 807,14   | 6,9519         | 0,7095               | 0,52                 | 2,90197         | 4,29                       | 6,1592   | 13,1147 |
| $ClO$    | 1248,9   | 8,6406         | 1,0739               | 1,15                 | 1,08176         | 7,41                       | 7,3745   | 14,3300 |
| $ClF$    | 1130,3   | 8,8672         | 0,8454               | 0,71                 | 1,35788         | 4,68                       | 5,2403   | 12,1958 |

основном и возбужденном состояниях, принимая статистический вес состояния равным 6, а энергию возбуждения — равной энергии состояния  ${}^3\Pi_0+$ . Применение более точного метода для расчета этих составляющих представляется неоправданным, так как некоторые подсостояния могут оказаться состояниями отталкивательного типа, а энергии возбуждения стабильных подсостояний могут существенно отличаться от величины  $T_e$  состояния  ${}^3\Pi_0+$ .

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций ClF обусловлены невозможностью точного учета составляющих возбужденных состояний молекулы ClF из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных. При температурах до  $3000^\circ\text{K}$  общая погрешность значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 57 (II), не превышает  $0,01—0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , при  $6000^\circ\text{K}$  она может достигать величин порядка  $0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $\Phi_T^*$ <sup>1</sup>.

Термодинамические функции ClF вычислялись ранее в работах Кол и Элверума [1148] ( $T \leq 2000^\circ\text{K}$ ), Поттера [3312] ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ), Уорда и Хасси [4149] ( $2000^\circ \leq T \leq 5000^\circ\text{K}$ ), Эванса и др. [1514] ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ), Хаффа и др. [2142] ( $T \leq 6000^\circ\text{K}$ ) и Поттера [3314] ( $T \leq 5000^\circ\text{K}$ ). Во всех этих работах, за исключением первой работы Поттера [3312], для расчетов были приняты колебательные постоянные ClF, найденные Нильсеном и Джонсом [3073]. В работах [1148, 1514, 3312, 3314] расчеты были выполнены по методу Майера и Гепперт-Майер, а в работах [4149, 2142] — в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Наиболее точные значения термодинамических функций ClF в широком интервале температур были получены Поттером [3314]. Расхождения между значениями термодинамических функций ClF, полученными Поттером и приведенными в Справочнике, возрастают с температурой, но не превышают  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ . Эти расхождения обусловлены различием значений колебательных постоянных ClF, принятых в расчетах, различием в статистических весах, приписанных состоянию  ${}^3\Pi^2$ , и методах расчета.

В справочнике Бюро стандартов США [3680] для ClF приводятся термодинамические функции, вычисленные в работе [1514]; в книге Цейзе [4384] приводятся данные работ [3312, 1148].

Расхождения между значениями термодинамических функций ClF, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, объясняются тем, что в первом издании расчет был выполнен по колебательным постоянным, найденным в работе [3073], и без введения поправок, учитывающих необходимость ограничения числа вращательных уровней основного состояния.

ClO. Термодинамические функции ClO, приведенные в табл. 50 (II), были рассчитаны по уравнениям<sup>2</sup> (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись методом Гордона и Барнес на основании постоянных, принятых в § 36. В табл. 60 приведены значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по этим постоянным. В значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 4$ , поскольку молекула ClO имеет основное состояние  ${}^2\Pi$ , а постоянная спин-орбитальной связи неизвестна [ $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.161) и (II.162) принимались равными нулю]. Составляющие возбужденного электронного состояния вычислялись без учета различия постоянных ClO в состояниях  $X^2\Pi$  и  $A^2\Pi$  [уравнения (II.120), (II.121)].

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций ClO при низких температурах обусловлена отсутствием данных о постоянной спин-орбитальной связи в состоянии  $X^2\Pi$ . На основании сопоставления с другими газами, имеющими молекулы с основными состояниями  ${}^2\Pi$ , можно предполагать, что погрешность в значении  $\Phi_{298,15}^*$  имеет величину  $0,7—0,8 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Погрешности из-за неточности принятых значений коле-

<sup>1</sup> Разница в значениях термодинамических функций однофтористого хлора, вычисленных по значениям колебательных постоянных, найденным в работах [3073, 3660], составляет  $0,01$  и  $0,04 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно.

<sup>2</sup> Поттер принял, что компонента  ${}^3\Pi_0-$  этого состояния нестабильна.

бательных постоянных  $\text{ClO}$  (см. стр. 254) составляют около 0,01, 0,06 и 0,13 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , а из-за отсутствия экспериментальных данных о величине постоянной взаимодействия вращения и колебания  $\alpha_1$  погрешности составляют 0,01 и 0,5 *кал/моль·град* в  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно. При высоких температурах, когда погрешности из-за приближенного учета мультиплетности состояния  $X^2\Pi$  невелики, основная неточность вычисленных значений термодинамических функций  $\text{ClO}$  обусловлена тем, что в расчете не учитывалась необходимость ограничения числа вращательных уровней молекул газа, а также недостаточной точностью принятых колебательных постоянных состояния  $X^2\Pi$ . Общая погрешность значений  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  оценивается в 0,2 и 0,5 *кал/моль·град* соответственно.

Расхождения между значениями термодинамических функций  $\text{ClO}$ , приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены различием вращательных постоянных, принятых в расчетах, и учетом взаимодействия вращения и колебания, а также центробежного растяжения молекулы  $\text{ClO}$  в настоящем издании. Они достигают 0,1 и 0,5 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  при  $6000^\circ$ . Другие расчеты термодинамических функций  $\text{ClO}$  в литературе неизвестны.

$\text{ClO}_2$ . Термодинамические функции двуокиси хлора, приведенные в табл. 51 (II), были вычислены в приближении модели жесткий ротатор — ангармонический осциллятор по молекулярным постоянным, принятым в предыдущем параграфе. Ангармоничность колебаний молекулы  $\text{ClO}_2$  учитывалась по методу Гордона (см. стр. 115). В табл. 61 приведены значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, а также величин  $\theta$  и  $x$  — для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора. Мультиплетность основного  ${}^2B_1$ -состояния молекулы  $\text{ClO}_2$  учитывалась включением в значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  слагаемого  $R \ln 2$ . Составляющие возбужденного  ${}^2A_2$ -состояния вычислялись по уравнениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия молекулярных постоянных  $\text{ClO}_2$  в  ${}^2B_1$ - и  ${}^2A_2$ -состояниях.

Основные ошибки в вычисленных значениях термодинамических функций двуокиси хлора при низких температурах обусловлены неточностью принятых в расчете значений структурных параметров молекулы  $\text{ClO}_2$ , а также отсутствием данных о постоянной спин-орбитальной связи  ${}^2B_1$ -состояния; при высоких температурах — отсутствием данных о постоянных взаимодействия и центробежного растяжения и применением приближенного метода расчета, в частности приближенным учетом возбужденного состояния. Общие погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеют величины порядка 0,1, 0,2 и 0,4 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции  $\text{ClO}_2$  ранее вычислялись в Бюро стандартов США [1514, 3680] ( $T \leq 1500^\circ \text{K}$ ). Расхождения между результатами этих расчетов и значениями, приведенными в табл. 51 (II), составляют 1,37—1,45 *кал/моль·град* и, по-видимому, объясняются неучетом в работах [1514, 3680] мультиплетности основного электронного состояния  $\text{ClO}_2$ .

$\text{Cl}_2\text{O}$ . Термодинамические функции моноокиси хлора, приведенные в табл. 52 (II), вычислялись по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по постоянным, приведенным в табл. 59. В табл. 61 приводятся ве-

Таблица 61

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{HOCl}$

| Вещество              | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C'_\Phi$ | $C'_S$  |
|-----------------------|------------|------------|------------|-----------|---------|
|                       | град       |            |            |           |         |
| $\text{ClO}_2^a$      | 1372,8     | 643,72     | 1603,5     | 7,2105    | 15,1596 |
| $\text{Cl}_2\text{O}$ | 989,89     | 460,41     | 1394,2     | 8,6531    | 16,6022 |
| $\text{HOCl}$         | 1063       | 1787       | 5217       | 2,9784    | 10,9275 |

<sup>a</sup>  $x_1 = 4,6117 \cdot 10^{-3}$ ,  $x_2 = 0$ ,  $x_3 = 1,7945 \cdot 10^{-3}$ .

личины  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для расчета составляющих жесткого ротатора и поступательного движения, а также  $\theta$ , по которым находились колебательные составляющие.

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций  $Cl_2O$  определяется неточностью известных в настоящее время колебательных постоянных молекулы  $Cl_2O$ , а также применением приближенного метода расчета. Общая погрешность в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеет величину порядка 0,1; 1,0 и 1,5 кал/моль·град соответственно<sup>1</sup>.

Раньше термодинамические функции монооксида хлора вычислялись в работе Лафта [2676] и в Бюро стандартов США [1514]. Расхождения между результатами этих расчетов и данными, приведенными в табл. 52 (II), составляют 0,02—0,05 кал/моль·град.

**HOCl.** Термодинамические функции HOCl, приведенные в табл. 56 (II), были вычислены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по постоянным, принятым в § 36. В табл. 61 приведены значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , входящие в уравнения (II.243), (II.244), и значения  $\theta$ , применявшиеся для вычисления колебательных составляющих. Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций определяется неточностью принятых в расчетах частот колебаний (известны основные частоты) и произведения моментов инерции (до 0,9 кал/моль·град в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$ ), а также отсутствием постоянных, необходимых для учета ангармоничности колебаний, центробежного растяжения и взаимодействия вращения и колебаний молекулы HOCl (до 0,4 кал/моль·град в  $\Phi_{3000}^*$ ). Общая погрешность значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  оценивается в 0,2; 0,5 и 2 кал/моль·град соответственно.

Ранее термодинамические функции HOCl вычислялись Лафтом [2676] для температур до 1500° К. Из-за использования в этой работе неверного значения угла HOCl расхождения между результатами расчетов имеют значение ~ 0,1 кал/моль·град.

### § 38. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием хлора является  $Cl_2$  (газ).

**Cl (газ).** Теплота образования одноатомного хлора в соответствии с принятой величиной  $D_0(Cl_2)$  (см. ниже) равна

$$\Delta H^{\circ}f_0(Cl, \text{газ}) = 28,55 \pm 0,03 \text{ ккал/г-атом.}$$

**Cl<sup>-</sup> (газ).** Величина сродства атома хлора к электрону  $A(Cl)$  определялась различными методами рядом исследователей (см. [2704, 116, 3330]). На основании данных, опубликованных до 1953 г., Притчард [3330] рекомендовал значение  $A(Cl) = -88,2 \pm 1,5$  ккал/г-атом. В последующие годы величина  $A(Cl)$  определялась Бэйли [623] и Бакулиной и Ионовым [83, 84]. При исследовании поверхностной ионизации хлористого калия Бэйли нашел  $A(Cl) = -86,6 \pm 2$  ккал/г-атом, а при исследовании ионизации  $ClF_3$  на раскаленной нити он определил разность  $A(Cl) - A(F) = -5,49$  ккал/г-атом. Бакулина и Ионов на основании результатов измерений методом поверхностной ионизации определили значения аналогичных разностей для ряда галогенов (см. стр. 244). Приняв  $A(Br) = -82,1$  ккал/г-атом, они нашли  $A(Cl) = -87,9$  ккал/г-атом [84]. Значению  $A(Br) = -81$  ккал/г-атом, принятому в настоящем Справочнике, и экспериментальным результатам Бакулиной и Ионова, приведенным на стр. 244, соответствует значение  $A(Cl) = -86,8$  ккал/г-атом. Близкое значение (-86 ккал/г-атом) было получено в расчетах Кубичотти [1229, 1229a], основанных на цикле Борна — Габера. В обзоре Бучельниковой [116] рекомендуется значение  $A(Cl) = -87,8$  ккал/г-атом.

<sup>1</sup> После окончания расчетов для настоящего Справочника термодинамических функций монооксида хлора была опубликована работа Джексона и Миллена [2197], в которой определены вращательные постоянные молекулы  $Cl_2O$ . Соответствующее этим постоянным значение произведения моментов инерции хорошо согласуется с принятым в Справочнике (см. стр. 258). Поскольку основная погрешность в значениях функций  $Cl_2O$  обусловлена неточностью колебательных постоянных, поправка, обусловленная уточнением вращательных постоянных  $Cl_2O$  (около 0,04 кал/моль·град), в таблицу термодинамических свойств  $Cl_2O$  не вносилась.

В настоящем Справочнике принимается

$$A(\text{Cl}) = -87 \pm 2 \text{ ккал/г-атом}$$

на основании результатов прямых определений величины  $A(\text{Cl})$  в работах [2704, 623] и на основании результатов измерений Бакулиной и Ионова [84].

Принятому значению  $A(\text{Cl})$  соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Cl}^{\cdot}, \text{газ}) = -58,45 \pm 2 \text{ ккал/г-атом.}$$

$\text{Cl}_2$  (газ). Энергия диссоциации молекулы  $\text{Cl}_2$  может быть определена с высокой точностью по пределу схождения полос системы  $B^3\Pi_{0_u^+} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ , равному, по измерениям Куна [2498],  $20850 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ . Предел схождения полос этой системы соответствует диссоциационному пределу состояния  $B^3\Pi_{0_u^+}$ , отличающемуся от величины диссоциационного предела основ-

ного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $\text{Cl}_2$  на величину возбуждения состояния  $^2P_{1/2}$  атома Cl (см. примечание на стр. 250). С учетом значения этой величины, приведенного в табл. 56, имеем:  $D_0(\text{Cl}_2) = 20\,850 - 881 = 19\,969 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует

$$D_0(\text{Cl}_2) = 57,10 \pm 0,06 \text{ ккал/моль.}$$

Приведенное значение  $D_0(\text{Cl}_2)$  принято в настоящем Справочнике.

$\text{ClO}$  (газ). Энергия диссоциации молекулы  $\text{ClO}$  определялась Дьюри и Рамзи [1428] по пределу схождения системы полос  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ , соответствующему диссоциационному пределу  $A^2\Pi$ -состояния  $\text{ClO}$ . По измерениям Дьюри и Рамзи величина этого предела равна  $38\,020 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку в работе [1428] было показано, что молекула  $\text{ClO}$  в состоянии  $A^2\Pi$  должна диссоциировать на атомы Cl ( $^2P$ ) и O ( $^1D$ ), этому диссоциационному пределу соответствует значение  $D_0(\text{ClO}) = 38\,020 - 15\,868 = 22\,152 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  или

$$D_0(\text{ClO}) = 63,34 \pm 0,03 \text{ ккал/моль.}$$

Линейная экстраполяция колебательных уровней  $X^2\Pi$ -состояния  $\text{ClO}$  приводит к менее точному значению энергии диссоциации ( $24\,700 \text{ см}^{-1}$ , или около  $71 \text{ ккал/моль}$ ).

Принятому значению  $D_0(\text{ClO})$  соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{ClO}, \text{газ}) = 24,197 \pm 0,05 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{ClO}_2$  (газ). Теплота разложения газообразной двуокиси хлора на элементы измерялась Бутом и Боуэном [865]<sup>1</sup> и Уоллесом и Гудивом [4135]<sup>2</sup>, которые нашли значения  $\Delta H^{\circ}f_{298}$  ( $\text{ClO}_2$ , газ), равные соответственно 23,5 и 26,3 ккал/моль. Следует отметить, что экспериментальные методики, использованные в работе [4135] и особенно в работе [865], не обеспечивали достаточной точности измерений.

Майер [2820] в спектре поглощения  $\text{ClO}_2$  обнаружил преддиссоциацию, соответствующую реакции  $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ , и нашел тепловой эффект этой реакции:  $\Delta H_0 = 3,6 \text{ ккал/моль}$ . Основанные на этой величине расчеты приводят к значению  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$  ( $\text{ClO}_2$ , газ) = 24,4 ккал/моль. Финкельбург и Шумахер [1561] исследовали в спектре  $\text{ClO}_2$  преддиссоциацию, обусловленную процессом  $\text{ClO}_2(^2B_1) \rightarrow \text{ClO}(X^2\Pi) + \text{O}(^1D)$ , тепловой эффект которого был равен 111 ккал/моль. Однако авторы работы [1561] считают, что найденное ими значение энергии диссоциации  $\text{ClO}_2$  может быть завышено на 5—6 ккал/моль; это означает, что основанное на этих данных значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$  ( $\text{ClO}_2$ , газ) = 18,2 ккал/моль, по-видимому, занижено на такую же величину.

На основании приведенных данных в настоящем Справочнике для теплоты образования  $\text{ClO}_2$  принимается значение

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{ClO}_2, \text{газ}) = 25,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль,}$$

<sup>1</sup> Реакция проводилась в стеклянном сосуде, в центре которого был помещен спай термпары. Тепловой эффект реакции разложения  $\text{ClO}_2$  на элементы определялся по ходу показаний термпары.

<sup>2</sup> Измерялся тепловой эффект последовательных взрывов двуокиси хлора в специальном калориметре.

рекомендованное также Эвансом, Мансоном и Уагманом [1514]. Соответствующее ему значение  $D_0(\text{ClO}_2)$  равно

$$D_0(\text{ClO}_2) = 120,932 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{Cl}_2\text{O}$  (газ). Теплоты растворения  $\text{Cl}_2\text{O}$  в воде были измерены Томсеном [3981] и Нейманом и Мюллером [3055]. Кроме того, Томсен [3981] измерил теплоты нейтрализации  $\text{HCl}$  и  $\text{HOCl}$  раствором  $\text{NaOH}$  и теплоту растворения  $\text{Cl}_2$  в щелочи. Эти данные позволили Эвансу с сотрудниками [1514] вычислить значение  $\Delta H_{298,15}^{\circ f}(\text{Cl}_2\text{O}, \text{газ}) = 18,3 \text{ ккал/моль}$ .

Теплоты растворения  $\text{Cl}_2\text{O}$  в растворе  $\text{HJ}$  измерили Бертло [790] и Уоллес и Гудив [4135]; на основании полученных данных они вычислили значения теплоты образования  $\text{Cl}_2\text{O}$ , равные 15,9 и 18  $\text{ккал/моль}$  соответственно. Однако эти значения недостаточно точны, поскольку они вычисляются как разность двух больших величин.

Уоллес и Гудив [4135] и Гюнтер и Векуа [1892] измерили теплоту разложения  $\text{Cl}_2\text{O}$  на элементы и нашли значения теплоты образования  $\text{Cl}_2\text{O}$ , равные 21,4  $\text{ккал/моль}$  [1892] и 24,7  $\text{ккал/моль}$  [1892]. Как указывают Быховский и Россини [813], результаты этих работ могут оказаться ошибочными вследствие образования в условиях опытов озона, который не учитывался при вычислении теплоты образования  $\text{Cl}_2\text{O}$ .

Секой и Кейди [3674] исследовали равновесие растворения  $\text{Cl}_2\text{O}$  в воде. Но они сами указывают на ненадежность полученных констант равновесия, что, по-видимому, объясняется систематической ошибкой при аналитическом определении концентраций  $\text{Cl}_2\text{O}$ .

Эванс, Мансон и Уагман [1514] по результатам ряда исследований растворимости и гидролиза  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2\text{O}$  вычислили приращение изобарного потенциала в соответствующих реакциях и нашли, что для реакции  $\text{Cl}_2(\text{газ}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}(\text{газ})$   $\Delta G_{273} = 21,95 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствует  $\Delta H_{298,15}^{\circ f}(\text{Cl}_2\text{O}, \text{газ}) = 18,08 \text{ ккал/моль}$ . Авторы работы [1514] рассмотрели также результаты отмеченных выше исследований и рекомендовали для теплоты образования  $\text{Cl}_2\text{O}$  значение

$$\Delta H_{298,15}^{\circ f}(\text{Cl}_2\text{O}, \text{газ}) = 18,1 \pm 0,3 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{Cl}_2\text{O}) = 97,473 \pm 0,31 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{HOCl}$  (газ). Геллес [1677], основываясь на термодимических циклах, включающих теплоты гидролиза хлора в воде и в растворе щелочи, вычислил значение энергии диссоциации связи гидроксил — хлор  $D_{298}(\text{Cl} - \text{OH}) = 60 \text{ ккал/моль}$ . Этому значению соответствует принимаемая в Справочнике энергия диссоциации  $\text{HOCl}$  на атомы:

$$D_0(\text{HOCl}) = 160 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

и теплота образования

$$\Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{HOCl}, \text{газ}) = -20,831 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{ClF}$  (газ). Выполненное Шумахером, Шмицем и Бродерсенем [3660] исследование спектра поглощения  $\text{ClF}$  позволило определить предел схождения полос системы  $B^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ , волновое число которого составляет  $21\,512 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ . В зависимости от того, каким состоянием<sup>1</sup> атомов  $\text{Cl}$  и  $\text{F}$  соответствует диссоциационный предел состояния  $B^3\Pi_{0+}$ , энергия диссоциации  $\text{ClF}$  в основном состоянии и теплота образования  $\text{ClF}$  равны:

| Продукты диссоциации                         | $D_0(\text{ClF}),$<br>ккал/моль | $\Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{ClF}, \text{газ}),$<br>ккал/моль |
|--|---------------------------------|--|
| $\text{F}(^2P_{1/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ | 60,35                           | -13,30   |
| $\text{F}(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{1/2})$ | 59,00                           | -11,95.  |

Дьюри и Гейдон [1426] на основании сравнения энергий диссоциации различных интергаллоидных соединений пришли к выводу, что следует предпочесть более низкое значение  $D_0(\text{ClF})$ . Слуцкий и Бауэр [3767] не согласились с этим выводом и рекомендовали

<sup>1</sup> Состояние  $B^3\Pi_{0+}$  молекул двухатомных интергаллоидных соединений коррелирует с основным состоянием атома одного галогена и возбужденным состоянием  $^2P_{1/2}$  атома другого галогена.

большее значение  $D_0(\text{ClF})^1$ , которое было принято в монографии Гейдона [1668] и в обзоре Эванса, Мансона и Уагмана [1514]. Однако последующие исследования энергий диссоциации  $\text{BrF}$  и  $\text{JCl}$  (см. стр. 276 и 289) показали необоснованность выбора значения  $D_0(\text{ClF})$  по аналогии с другими интергаллоидными соединениями, так как оказалось, что диссоциационные пределы  $B^3\Pi_{0+}$ -состояния  $\text{BrF}$  и  $\text{JCl}$  соответствуют в одном случае ( $\text{BrF}$ ), возбужденному состоянию тяжелого элемента, а в другом ( $\text{JCl}$ ) — легкого элемента.

Основанием для выбора между возможными значениями  $D_0(\text{ClF})$  может явиться теплота образования  $\text{ClF}$ , измеренная термохимическими методами. Руфф и Ласс [3557] измерили теплоты сгорания водорода во фторе и  $\text{ClF}$  и нашли  $\Delta H_f^\circ(\text{ClF}, \text{газ}) = -27,4$  ккал/моль (см. Руфф и Менцель [3561]). Шмиц и Шумахер [3641] измерили теплоты реакций  $\text{ClF}$  и  $\text{F}_2$  с  $\text{NaCl}$ . Используя тепловые эффекты этих реакций, авторы работы [3641] вычислили значение теплоты образования  $\text{ClF}$ , равное  $-15$  ккал/моль. Если использовать значения теплот образования  $\text{NaF}$  и  $\text{NaCl}$  и теплоту реакции  $\text{ClF}$  с  $\text{NaCl}$  [3641], то можно вычислить  $\Delta H_f^\circ(\text{ClF}, \text{газ}) = -13,6$  ккал/моль.

Наиболее надежное измерение теплоты образования  $\text{ClF}$  было проведено Викке [4250] и Викке и Фрицем [4255]. В работе [4250] был измерен тепловой эффект реакции взаимодействия хлора со фтором и найдено  $\Delta H_f^\circ(\text{ClF}, \text{газ}) = -11,6 \pm 0,4$  ккал/моль. В работе [4255] значение  $\Delta H_f^\circ(\text{ClF}, \text{газ}) = -11,7 \pm 0,5$  ккал/моль было получено при помощи метода взрыва в сферической бомбе. Результаты обеих работ подтверждают низшее значение  $D_0(\text{ClF})$ . К такому же выводу пришли Бродерсен и Сикр [973] в результате аналогичного сопоставления возможных значений  $D_0(\text{ClF})$  с результатами калориметрических измерений.

В Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{ClF}) = 59,0 \pm 0,02 \text{ ккал / моль.}$$

Принятое значение погрешности в  $D_0(\text{ClF})$  учитывает только погрешность экстраполяции при вычислении предела схождения полос. Погрешность, обусловленная возможностью ошибочного определения состояний, образующихся при диссоциации атомов хлора и фтора, при этом не учитывается.

Принятому значению энергии диссоциации соответствует

$$\Delta H_f^\circ(\text{ClF}, \text{газ}) = -11,95 \pm 0,5 \text{ ккал / моль.}$$

Таблица 62

Принятые значения (в ккал/моль) термохимических величин хлора и его соединений в газообразном состоянии

| Вещество              | $D_0$               | $\Delta H_f^\circ$ | $\Delta H_f^\circ_{293,15}$ | $\Delta H_f^\circ_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|-----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Cl                    | —                   | 28 550             | 28 947                      | 28 952                      | 1473                           | 1499                           |
| $\text{Cl}^-$         | 87 000 <sup>a</sup> | -58 450            | -59 527                     | -59 547                     | 1456                           | 1481                           |
| $\text{Cl}_2$         | 57 100              | 0                  | 0                           | 0                           | 2153                           | 2194                           |
| $\text{ClO}$          | 63 340              | 24 197             | 24 179                      | 24 179                      | 2078                           | 2116                           |
| $\text{ClO}_2$        | 120 932             | 25 592             | 25 006                      | 25 000                      | 2530                           | 2580                           |
| $\text{Cl}_2\text{O}$ | 97 473              | 18 614             | 18 105                      | 18 100                      | 2664                           | 2718                           |
| $\text{HOCl}$         | 160 000             | -20 831            | -21 524                     | -21 535                     | 2396                           | 2440                           |
| $\text{ClF}$          | 59 000              | -11 950            | -11 972                     | -11 974                     | 2091                           | 2129                           |

<sup>a</sup> Приведено значение энергии отрыва электрона от иона  $\text{Cl}^-$ .

<sup>1</sup> В работе Слудского и Бауэра [3767] выбор большего значения  $D_0(\text{ClF})$  основывался на построении зависимости отношения энергий диссоциации к силовой постоянной в ряду  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}$  и  $\text{JF}$ . Однако разность между двумя возможными значениями  $D_0(\text{ClF})$  слишком мала и не влияет на характер кривых и, следовательно, такой метод не может служить основанием для выбора правильного значения величины  $D_0(\text{ClF})$ . Кроме того, Браун [987] показал, что в соединениях фтора отношение энергии диссоциации молекул к их силовым постоянным может изменяться аномально.

## Глава X

# БРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ, ФТОРОМ И ХЛОРОМ

(Br, Br<sup>-</sup>, Br<sub>2</sub>, BrO, BrF, BrCl)

В настоящей главе рассмотрены одноатомный и двухатомный бром, ион Br<sup>-</sup> и двухатомные соединения брома с кислородом, фтором и хлором в газообразном состоянии.

Помимо BrO, известны еще следующие соединения брома с кислородом: Br<sub>2</sub>O, BrO<sub>2</sub>, BrO<sub>3</sub> и Br<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Однако эти соединения стабильны только в твердом состоянии при низких температурах.

Бром со фтором образует три соединения: BrF, BrF<sub>3</sub> и BrF<sub>5</sub>. При невысоких температурах BrF<sub>3</sub> и BrF<sub>5</sub><sup>1</sup> более стабильны, чем BrF. Однако с ростом температуры основным компонентом становится наиболее легкая из этих молекул — BrF. В литературе нет указаний на существование каких-либо иных соединений брома с хлором, помимо рассмотренного в Справочнике BrCl. Имеются данные о существовании соединения BrO<sub>2</sub>F [3625], стабильного при —50°С.

Поскольку многоатомные соединения брома с кислородом, фтором и хлором устойчивы только при сравнительно низких температурах, приведенные в Справочнике данные позволяют вычислить состав и термодинамические свойства систем: бром — кислород, бром — фтор и бром — хлор при достаточно высоких температурах. Нужно отметить, что все рассмотренные в настоящей главе соединения брома сравнительно малоустойчивы и при высоких температурах, особенно в присутствии других элементов (водород, металлы), не могут существовать в больших количествах.

Помимо рассмотренных в настоящей главе соединений брома, в Справочнике приводятся данные о соединениях брома с йодом (гл. XI), водородом и его изотопами (гл. XII), а также о бромзамещенных метана (гл. XVII).

### § 39. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Br.** В основном электронном состоянии <sup>2</sup>P атом брома имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup>. Энергии перехода в возбужденные электронные состояния атома брома превышают 60000 см<sup>-1</sup>, и поэтому в настоящем Справочнике возбужденные состояния Br не рассматриваются. В табл. 63 приведены энергии и статистические веса двух компонентов основного состояния атома брома, принятые по справочнику Мур [2941].

Таблица 63

Уровни энергии атома Br и иона Br<sup>-</sup>

| Атом            | Состояние                          |                               | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------|
|                 | электронная конфигурация           | терм                          |                    |                           |
| Br              | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> | 4                  | 0                         |
|                 | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 2                  | 3685                      |
| Br <sup>-</sup> | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> | <sup>1</sup> S                | 1                  | 0                         |

<sup>1</sup> Пятифтористый бром не разлагается даже при нагревании до 460°С [353].

$\text{Br}^-$ . Отрицательно заряженный ион одноатомного брома имеет в основном состоянии электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ , которой соответствует один терм  $^1S$ . По аналогии с изоэлектронным атомом Кг энергии возбужденных электронных состояний иона  $\text{Br}^-$  должны быть не меньше  $80\,000\text{ см}^{-1}$ . Поскольку потенциал ионизации  $\text{Br}^-$  существенно ниже этой величины (см. стр. 275), можно предполагать, что ион  $\text{Br}^-$ , так же как и отрицательно заряженные одноатомные ионы других галогенов, не имеет стабильных возбужденных состояний.

$\text{Br}_2$ . Молекула  $\text{Br}_2$ , так же как и молекулы  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , имеет основное состояние  $^1\Sigma_g^+$  и первое возбужденное состояние  $^3\Pi_u$ . Электронные спектры  $\text{Br}_2$  изучались в видимой и ультрафиолетовой областях многими исследователями. Теоретический анализ спектров  $\text{Br}_2$ , связанных с переходами между нижними электронными состояниями этой молекулы, в том числе между двумя компонентами состояния  $^3\Pi_u$  и основным состоянием  $^1\Sigma_g^+$ , был дан Малликеном (см. стр. 250).

Спектр поглощения  $\text{Br}_2$  в видимой и ближней инфракрасной областях состоит из двух систем полос, соответствующих переходам  $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^3\Pi_{0_u^+} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  [2498, 991, 994, 1262]. Полосы первой системы имеют предел схождения при  $5107\text{ \AA}$ , к ним примыкает непрерывный спектр поглощения с двумя максимумами при  $4950$  и  $4150\text{ \AA}$ . Спектр испускания  $\text{Br}_2$  изучен в широком интервале длин волн. Кроме полос систем  $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  и  $B^3\Pi_{0_u^+} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ , наблюдавшихся в поглощении, в спектре испускания  $\text{Br}_2$  наблюдалось несколько систем полос, обусловленных переходами из высоких электронных состояний  $\text{Br}_2$  [4089, 584, 1951, 4094, 4095, 1955, 4099].

Молекулярные постоянные  $\text{Br}_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Pi_{1u}$  и  $B^3\Pi_{0_u^+}$  определялись Брауном [991, 994] и Дербиширом [1262] на основании анализа систем полос  $B^3\Pi_{0_u^+} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ . Браун [991] определил волновые числа кантов полос, соответствующих значениям  $v' = 7-21$ ,  $v'' \leq 5$  системы  $B \leftarrow X$  и  $v' \leq 21$ ,  $v'' = 1-5$  системы  $A \leftarrow X$ . Значения колебательных постоянных основного состояния  $\text{Br}_2$ , найденные Брауном в этой работе, равны:  $\omega_e = 323,86$ ,  $\omega_e x_e = 1,15\text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем Браун [994] сфотографировал спектр  $\text{Br}_2$  в третьем порядке 21-футовой вогнутой решетки с дисперсией  $0,8\text{ \AA/мм}$ . В спектре наблюдалось 12 полос с разрешенной вращательной структурой, соответствующих переходам с уровней  $v'' = 2-4$  состояния  $X^1\Sigma_g^+$  на уровни  $v' = 7-13$  состояния  $B^3\Pi_{0_u^+}$ . На основании данных, полученных в работах [991, 994], Браун определил значения колебательных и вращательных постоянных  $\text{Br}_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  и  $B^3\Pi_{0_u^+}$ . Системы полос  $B \leftarrow X$  и  $A \leftarrow X$  на приборе с меньшей дисперсией были изучены также Дербиширом [1262]. В работе [1262] было исследовано около 70 полос системы  $A \leftarrow X$ , соответствующих значениям  $v' = 1-16$ ,  $v'' = 14$ , и 23 полосы системы  $B \leftarrow X$  с  $v' = 0-5$ ,  $v'' = 8-14$ . По волновым числам кантов полос Дербишир нашел значения постоянных  $\text{Br}_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  ( $\omega_e = 324,26$ ,  $\omega_e x_e = 1,145\text{ см}^{-1}$ ),  $A^3\Pi_{1u}$  и  $B^3\Pi_{0_u^+}$ . На основании измерения изотопного смещения линий, он уточнил значения  $v'$  для полос системы  $A \leftarrow X$ , изменив их на 7 единиц, и внес соответствующие исправления в значения колебательных постоянных и энергии возбуждения состояния  $A^3\Pi_{1u}$ , найденные Брауном [991].

В настоящем Справочнике, так же как в монографии Герцберга [2040] и в справочнике [649], приняты значения колебательных и вращательных постоянных  $\text{Br}_2$  в основном и  $B^3\Pi_{0_u^+}$ -состояниях, найденные Брауном [994], и колебательные постоянные в  $A^3\Pi_{1u}$ -состоянии, найденные Дербиширом [1262]<sup>1</sup>. Принятые значения молекулярных посто-

<sup>1</sup> Штамрейх [3835] в 1950 г. при исследовании спектра комбинационного рассеяния брома получил для  $\Delta G_{1/2}$  значение  $316,8\text{ см}^{-1}$ , что существенно меньше величины, вычисленной по принятым значениям постоянных ( $321,06\text{ см}^{-1}$ ). Барроу [644] показал, что спектр, полученный Штамрейхом, по-видимому, является спектром резонансной флуоресценции и полученное значение соответствует  $\Delta G_{1/2}$ .

янных  $\text{Br}_2$  приведены в табл. 64. Переходы на другие компоненты состояния  ${}^3\Pi_u$  ( ${}^3\Pi_{2u}$  и  ${}^3\Pi_{0u}$ ) в спектрах  $\text{Br}_2$  не наблюдались. Из приближенного квантово-механического расчета, выполненного Малликеном [2998], следует, что состояние  ${}^3\Pi_{2u}$  лежит ниже состояния  ${}^3\Pi_{1u}$ . Поскольку оба состояния имеют общий диссоциационный предел, потенциальная кривая состояния  ${}^3\Pi_{2u}$  должна иметь более глубокий минимум, чем потенциальная кривая состояния  ${}^3\Pi_{1u}$ . Вопрос о стабильности состояния  ${}^3\Pi_{0u}$  остается открытым. В настоящем Справочнике в соответствии с работой [2998] принимается, что это состояние у молекул всех галогенов стабильно (см. стр. 251)<sup>1</sup>.

Кроме рассмотренных электронных состояний у молекулы  $\text{Br}_2$  известно еще 9 стабильных возбужденных состояний. Два из них с энергиями возбуждения меньше  $50\,000\text{ см}^{-1}$  приведены в табл. 64. Электронное состояние  $\text{Br}_2$  с энергией возбуждения порядка  $47\,000\text{ см}^{-1}$  было идентифицировано как состояние  ${}^1\Sigma_u^+$  Венкатесварлу [4089], который наблюдал в

Таблица 64

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrO}$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrCl}$

| Молекула              | Состояние       | $T_e$                 | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$   | $B_e$              | $\alpha_1 \cdot 10^4$ | $D_0 \cdot 10^8$  | $r_e$      |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|------------|
|                       |                 | $\text{см}^{-1}$      |            |                  |                    |                       |                   | $\text{Å}$ |
| $\text{Br}_2^{79-81}$ | $X^1\Sigma_g^+$ | 0                     | 323,2      | 1,07             | 0,08091            | 2,75                  | 2,0               | 2,284      |
|                       | $A^3\Pi_{1u}$   | 13814                 | 170,7      | 3,69             | —                  | —                     | —                 | —          |
|                       | $B^3\Pi_{0u}^+$ | 15891,3               | 169,71     | 1,913            | 0,0595             | 6,25                  | 2,9               | 2,663      |
|                       | $C^1\Sigma_u^+$ | { 47000<br>48516      | —<br>162,0 | —<br>0,29        | —<br>—             | —<br>—                | —<br>—            | —<br>—     |
| $\text{BrO}^a$        | $X^2\Pi$        | 0                     | 777,8      | 6,8              | 0,465 <sup>б</sup> | 47,0 <sup>в</sup>     | 67,0 <sup>г</sup> | 1,65       |
|                       | $A^1\Pi$        | 27871                 | 485,5      | 5,5              | —                  | —                     | —                 | —          |
| $\text{BrF}^a$        | $X^1\Sigma^+$   | 0                     | 672,6      | 4,5              | 0,3563             | 52,06                 | 40,0 <sup>г</sup> | 1,756      |
|                       | $A^2\Pi_{1u}$   | 17385                 | 378        | 16               | —                  | —                     | —                 | —          |
|                       | $B^3\Pi_{0^+}$  | 18281,2               | 377,6      | 4,711            | —                  | —                     | —                 | —          |
| $\text{BrCl}^a$       | $X^1\Sigma^+$   | 0                     | 443,1      | 1,8 <sup>д</sup> | 0,1505             | 7,595                 | 6,9 <sup>г</sup>  | 2,136      |
|                       | $A^3\Pi$        | (16 000) <sup>д</sup> | —          | —                | —                  | —                     | —                 | —          |

<sup>а</sup> Приведены усредненные значения молекулярных постоянных  $\text{Br}^{79}\text{X}$  и  $\text{Br}^{81}\text{X}$ .

<sup>б</sup> Приведено значение  $B_0$ . <sup>в</sup> Вычислено по соотношению (I.38)

<sup>г</sup> Вычислено по соотношению (I.36). <sup>д</sup> Оценка.

спектре испускания брома группу диффузных полос и связал их с переходами из этого состояния на ряд нестабильных состояний. Электронное состояние с энергией возбуждения  $T_e = 48\,516\text{ см}^{-1}$  найдено Венкатесварлу при изучении спектра испускания  $\text{Br}_2$  в присутствии аргона по системе полос, связанной с переходами из этого состояния в состояние  $B^3\Pi_{0u}^+$ .

<sup>1</sup> Как отмечалось при обсуждении вопроса об электронных состояниях молекулы  $\text{Cl}_2$ , интерпретацию спектров испускания галогенов, предложенную Асунди и Венкатесварлу [584] на основании предположения об отталкивательном характере потенциальных кривых состояний  ${}^3\Pi_{0u}^-$  и  ${}^3\Pi_{2u}$ , нельзя признать обоснованной.

Тип состояния в работе [4089] установлен не был. Значения постоянных  $B_2$  в обоих указанных состояниях, найденные Венкатесварлу, приведены в табл. 64.

**BrO.** В спектре молекулы BrO изучена одна система полос  $A^2\Pi - X^2\Pi$ . Спектр испускания BrO в пламени  $H_2 + O_2$  с добавками  $C_2H_5Br$  и  $CH_3Br$  исследовали Вайдья [4050], а также Колман и Гейдон [1153]. В работе [1153] были измерены волновые числа кантов 16 полос, соответствующих  $v' \leq 2$ ,  $v'' \leq 7$ , и по принятому в этой работе отнесению полос определены приближенные значения колебательных постоянных BrO в основном состоянии:  $\omega_e = 713$ ,  $\omega_e x_e = 7 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр поглощения BrO был получен и исследован Зеленбергом [4374] и Дьюри и Рамзи [1428] при импульсном фотолизе смесей брома с кислородом.

Дьюри и Рамзи [1428] получили спектр BrO в области 2890—3530 Å на спектрографе с 21-футовой решеткой, а также на спектрографе Хильгера. Спектр состоял из 20 полос прогрессии ( $v' - 0$ ) со значениями  $v'$  от 1 до 20; 16 полос из 20 были диффузными, и только в полосе 4—0 удалось разрешить вращательную структуру. Зеленберг [4374] в спектре поглощения BrO наблюдал 15 полос, волновые числа которых хорошо согласуются с данными Дьюри и Рамзи. Анализ спектра BrO в работе [4374] не проводился.

Дьюри и Рамзи [1428] выполнили анализ колебательной структуры полос системы  $A^2\Pi - X^2\Pi$  с учетом данных, полученных Колманом и Гейдоном [1153] при исследовании спектра испускания BrO, при этом они изменили нумерацию полос, предложенную Колманом и Гейдоном, на 4 единицы в значениях  $v''$ . Колебательные постоянные BrO в состояниях  $X^2\Pi$  и  $A^2\Pi$ , полученные Дьюри и Рамзи [1428], приведены в табл. 63 и приняты в настоящем Справочнике.

На основании анализа вращательной структуры полосы 4—0 Дьюри и Рамзи [1428] определили следующие значения постоянной  $B_0$  для молекул  $Br^{79}O$  и  $Br^{81}O$  в состояниях  $X^2\Pi$ :  $B_0(Br^{79}O) = 0,455$ ,  $B_0(Br^{81}O) = 0,471 \text{ см}^{-1}$ , которым соответствует усредненное значение постоянной  $B_0$  молекулы BrO в состоянии  $X^2\Pi$ , приведенное в табл. 63. В этой таблице приведено также значение постоянной  $\alpha_1$ , вычисленное по соотношению (I.36) и принятым значениям постоянных  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  и  $B_0$ .

**BrF.** Основным электронным состоянием молекулы BrF является состояние  $X^1\Sigma^+$ . Так же как у других двухатомных интергаллоидных соединений, первое возбужденное состояние молекулы BrF есть состояние типа  $^3\Pi$ . В спектре BrF изучены переходы только на две компоненты этого состояния —  $A^3\Pi_1$  и  $B^3\Pi_{0+}$ . В то же время наблюдались переходы, связанные с высокими возбужденными состояниями молекулы BrF, энергии которых превышают  $60\,000 \text{ см}^{-1}$  [969].

Наиболее изученной в спектре BrF является система полос  $B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$ , расположенная в области 4360—6580 Å и исследованная в спектре поглощения Бродерсеном с сотрудниками [970, 971, 973] и в спектре испускания Дьюри [1423]. Наиболее обстоятельное исследование постоянных BrF было выполнено в работе Бродерсена и Сикра [973], которые исследовали систему полос  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$  (область 5200—6900 Å) на приборе с дисперсией 2,7 Å/мм. В спектре наблюдались 40 полос системы  $B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$  ( $v' \leq 20$ ,  $v'' \leq 5$ ), а также 10 полос системы  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$  ( $v' \leq 8$ ,  $v'' = 0$  и 1).

Значения колебательных постоянных BrF, найденные Бродерсенom и Сикром [973] по волновым числам кантов полос, приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 64<sup>1</sup>. Ранее Дьюри [1423] получил для величин  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  близкие значения (673 и  $4 \text{ см}^{-1}$ ).

Вращательные постоянные BrF в основном электронном состоянии, приведенные в табл. 64, приняты по работе Смита, Тидуэлла и Вильямса [3776], в которой было выполнено исследование микроволновых спектров  $Br^{79}F$  и  $Br^{81}F$ .

**BrCl.** Основным электронным состоянием молекулы BrCl является состояние  $^1\Sigma^+$ .

В спектре BrCl исследованы две системы полос, расположенные в области вакуумного ультрафиолета, две полосы (1—0 и 2—0) в инфракрасной области, полоса 1—0 в спектре комбинационного рассеяния газа и микроволновой спектр этой молекулы.

<sup>1</sup> Значения колебательных постоянных BrF в состоянии  $X^1\Sigma^+$ , найденные Бродерсенom и Сикром [973], хорошо согласуются с результатами выполненного в работе Бродерсена и Майо [969] анализа систем полос BrF, расположенных в вакуумном ультрафиолете.

Обе системы полос  $\text{BrCl}$  в вакуумном ультрафиолете были получены в поглощении Кордесом и Шпонер [1179], которые показали, что они обусловлены переходами в высокие электронные состояния этой молекулы ( $T_e \sim 60\,000\text{ см}^{-1}$ ) из ее основного состояния. По аналогии с молекулами других двухатомных интергаллоидных соединений в Справочнике принимается, что первым стабильным возбужденным состоянием  $\text{BrCl}$  является состояние  $^3\Pi$  с энергией около  $16\,000\text{ см}^{-1}$ . Однако переходы, связанные с этим состоянием в спектре  $\text{BrCl}$ , не наблюдались.

В результате изучения двух систем полос  $\text{BrCl}$  Кордес и Шпонер определили волновые числа кантов 21 полосы, однако точность определения волновых чисел кантов была невелика, а их отнесение неоднозначно. Кордес и Шпонер представили найденные ими волновые числа кантов в виде таблиц Деландра и нашли  $\Delta G_{1/2} = 430\text{ см}^{-1}$ .

Спектр комбинационного рассеяния  $\text{BrCl}$  был изучен Штамрейхом и Форнерисом [3836], которые нашли для  $\Delta G_{1/2}$  величину  $428 \pm 2\text{ см}^{-1}$ . Выше (см. стр. 254 и 270) отмечалось, что аналогичные измерения Штамрейха и Форнериса для  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  дали заниженные значения, так как вместо спектра комбинационного рассеяния были получены переходы  $\Delta G_{3/2}$  в спектре резонансной флюоресценции.

Инфракрасный спектр  $\text{BrCl}$  в области  $400\text{—}900\text{ см}^{-1}$  был изучен в работах Матро, Пахуцкого и Хокинса [2812] и Брукса и Крауфорда [980]. В работе [2812] было найдено  $\nu(1-0) = 439,5 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$ , а в работе [980] установлено  $\nu(1-0) = 439,5 \pm 0,5$  и  $\nu(2-0) = 876 \pm 1\text{ см}^{-1}$ . На основании полученных ими данных Брукс и Крауфорд нашли:  $\omega_e = 442,5$ ,  $\omega_e x_e = 1,5\text{ см}^{-1}$ ; однако из-за близости значений  $2\nu(1-0)$  и  $\nu(2-0)$  точность определения постоянной ангармоничности  $\text{BrCl}$  в работе [980] мала, и погрешность найденного значения  $\omega_e x_e$  составляет около  $1\text{ см}^{-1}$ . Поэтому энергия диссоциации  $\text{BrCl}$ , вычисленная по формуле (I.13) и по приведенным значениям  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , превышает принятую в настоящем Справочнике примерно на  $12\,000\text{ см}^{-1}$ , или на 60%.

В работах [2812, 980], а также при подготовке настоящего Справочника величина  $\omega_e x_e$  молекулы  $\text{BrCl}$  в состоянии  $X^1\Sigma^+$  была определена на основании приближенных оценок. Найденные значения лежат в интервале от 1,6 до 1,9  $\text{см}^{-1}$ . Приведенные в табл. 64 значения колебательных постоянных  $\text{BrCl}$  в состоянии  $X^1\Sigma^+$  приняты по работе [2812]<sup>1</sup>. Вращательные постоянные  $\text{BrCl}$  приняты на основании результатов исследования микроволнового спектра четырех изотопных модификаций этой молекулы, выполненного в работе [3777].

#### § 40. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции брома и его двухатомных соединений с фтором, хлором и кислородом в газообразном состоянии, вычисленные без учета межмолекулярного взаимодействия для температур  $293,15\text{—}6000^\circ\text{ К}$ , приводятся в табл. 58—61, 65, 66 II тома Справочника. Все расчеты были выполнены с учетом различия постоянных изотопных модификаций молекул, содержащих атомы брома и хлора.

Постоянные межмолекулярного потенциала рассматриваемых в настоящей главе газов не известны, поэтому в Справочнике отсутствуют сведения о вириальных коэффициентах этих газов.

**Br.** Электронные составляющие термодинамических функций газообразного одноатомного брома вычислялись по постоянным, приведенным в табл. 63, а поступательные составляющие — по уравнениям (II.8), (II.9). Постоянные  $A_\Phi$  и  $A_S$  в выражениях для поступательных составляющих  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  равны  $5,7757$  и  $10,7438\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ , соответственно. Погрешности значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , приведенных в табл. 58 (II), не превышают  $0,005\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  и практически полностью обусловлены неточностью принятых значений физических постоянных.

Таблицы термодинамических функций одноатомного брома ранее вычисляли до  $2000^\circ\text{ К}$  Гордон и Барнес [1815], Бруэр [1093], Кац и Маргрэйв [2334]; до  $3000^\circ\text{ К}$  — Бутков [112], Гофф и др. [1787]; до  $5000^\circ\text{ К}$  — Эванс и др. [1514]; до  $8000^\circ\text{ К}$  — Кольский и др. [2462].

<sup>1</sup> Спектр испускания  $\text{BrCl}$  в области  $3000\text{—}2500\text{ \AA}$  был получен в работе Харанатха и Рао [1954], однако постоянные  $\text{BrCl}$  в этой работе не определялись.

Расхождения между значениями термодинамических функций Br, вычисленными в работах [2334, 1514, 112] и приведенными в табл. 58 (II), не превосходят 0,001 кал/г-атом·град и объясняются некоторым различием принятых значений физических постоянных. Термодинамические функции Br, вычисленные в работе [1514], приводятся в справочниках [3680, 3894], вычисленные Гордоном и Барнес [1815] — в книге Цейзе [4384].

Расхождения в значениях термодинамических функций, вычисленных в работах [1093, 2462] и приведенных в табл. 58 (II), составляют 0,01—0,02 кал/г-атом·град, и обусловлены тем, что в этих работах используется значение R в физической шкале атомных весов.

Расхождения в значениях термодинамических функций одноатомного брома, приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, составляют 0,005 кал/г-атом·град и обусловлены изменением принятых значений физических постоянных.

**Br<sup>-</sup>.** Поступательные составляющие термодинамических функций отрицательного иона одноатомного брома вычислялись по тем же значениям  $A_{\Phi}$  и  $A_S$ , что и для нейтрального одноатомного брома. Электронные составляющие равны нулю, поскольку в Справочнике принято, что ион Br<sup>-</sup> не имеет стабильных возбужденных состояний, а его основное состояние является состоянием <sup>1</sup>S. Погрешности вычисленных таким образом значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  обусловлены неточностью физических постоянных и не превосходят 0,005 кал/г-атом·град.

Расхождения между термодинамическими функциями Br<sup>-</sup>, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены различием физических постоянных, принятых в расчетах. Другие расчеты термодинамических функций Br<sup>-</sup> в литературе неизвестны.

**Br<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразного двухатомного брома, приведенные в табл. 60 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по J [соотношения (II.137), (II.138)] и с использованием молекулярных постоянных, приведенных в табл. 64. Постоянные, входящие в формулы для расчета термодинамических функций, приведены в табл. 65. При расчете составляющих первого возбужденного состояния <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> его компоненты <sup>3</sup>Π<sub>0<sub>u</sub><sup>+</sup></sub>, <sup>3</sup>Π<sub>0<sub>u</sub><sup>-</sup></sub>, <sup>3</sup>Π<sub>1<sub>u</sub></sub> и <sup>3</sup>Π<sub>2<sub>u</sub></sub> были объединены в один уровень со статистическим весом 6 и энергией возбуждения, равной среднему арифметическому из энергий возбуждения состояний <sup>3</sup>Π<sub>0<sub>u</sub><sup>+</sup></sub> и <sup>3</sup>Π<sub>1<sub>u</sub></sub>. Расчет был выполнен по уравнениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных Br<sub>2</sub> в состояниях <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> и X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. Более высокие электронные состояния Br<sub>2</sub> с энергиями возбуждения, превышающими 40 000 см<sup>-1</sup>, в расчете не учитывались.

Таблица 65

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных Br<sub>2</sub>, BrO, BrF, BrCl

| Вещество        | θ      | $x \cdot 10^2$ | $\beta \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_{\Phi}$ | $C_S$   |
|-----------------|--------|----------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|------------|---------|
|                 | град   | —              | —                  | —                    | град <sup>-1</sup> |                            |            |         |
| Br <sub>2</sub> | 465,0  | 3,3106         | 0,3405             | 0,117                | 8,60511            | 4,26                       | 10,7416    | 17,6971 |
| BrO             | 1119,1 | 8,7426         | 1,0181             | 1,07                 | 1,50114            | 4,34                       | 9,8818     | 16,8373 |
| BrF             | 967,7  | 6,6905         | 1,4712             | 2,266                | 1,96505            | 4,44                       | 7,7538     | 14,7093 |
| BrCl            | 637,5  | 4,0623         | 0,5059             | 0,260                | 4,63006            | 4,26                       | 9,9158     | 16,8713 |

Погрешности в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15, 3000$  и  $6000^\circ$  K составляют 0,02, 0,03 и 0,3 кал/моль·град, соответственно. При низких температурах они обусловлены главным образом неточностью молекулярных и физических постоянных, а при высоких — неточным учетом электронного состояния <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> и тем, что принятые значения колебатель-

ных постоянных  $Vg_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  неудовлетворительно описывают высокие колебательные уровни молекулы  $Vg_2$ .

Термодинамические функции двухатомного брома ранее вычисляли Эванс и др. [1514] и Бутков [112] (до  $3000^\circ\text{K}$ ) по методу Майера и Гепперт-Майер, Гордон и Барнес [1815] (до  $1600^\circ\text{K}$ ) — по разработанному ими методу, Цейзе [4379] (до  $2000^\circ\text{K}$ ) — в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор, Браун [993] ( $S_{298,16}^\circ$ ) — по методу непосредственного суммирования.

Расхождения между результатами расчетов [1514, 1815, 993, 112, 4379] и значениями, приведенными в табл. 60 (II), не превышают  $0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , за исключением значений  $S_T^\circ$ , полученных Эвансом и др. [1514] для температур выше  $2000^\circ\text{K}$ , и значений  $\Phi_T^*$ , вычисленных Цейзе [4379] для  $T > 1000^\circ\text{K}$ . Для двух последних случаев расхождения достигают  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Отмеченные расхождения объясняются различием методов расчета и различием значений молекулярных и физических постоянных, принятых в расчетах.

В книге Цейзе [4384] и справочнике [1093] приводятся термодинамические функции, вычисленные Гордоном и Барнес [1815]; в справочниках [3680, 3894] приводятся результаты расчетов Эванса и др. [1514]. Келли [2364, 2360] приводит значение  $S_{298,16}^\circ$ , вычисленное Брауном [993]. В сводке [2363] Келли приводит значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $1600^\circ\text{K}$  и уравнение для теплоемкости  $Vg_2$ . С величиной  $S_{298,15}^\circ$ , приведенной в табл. 60 (II), согласуется в пределах погрешности его определения значение  $S_{298,16}^\circ$ , определенное Хилденбрандом и др. [2070] по результатам калориметрических измерений. Расхождения между термодинамическими функциями  $Vg_2$  в первом и настоящем изданиях Справочника не превышают  $0,01 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  до  $3000^\circ\text{K}$  и увеличиваются с ростом температуры, достигая  $0,8 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  для  $S_{6000}^\circ$ , из-за того, что в первом издании не принималась во внимание необходимость ограничения суммирования по  $J$ .

**BrO.** Термодинамические функции газообразной одноокиси брома, приведенные в табл. 61 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по  $J$  [соотношения (II.137), (II.138)] и с использованием молекулярных постоянных, приведенных в табл. 64. В табл. 65 приведены значения постоянных  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по молекулярным постоянным  $VgO$ . Поскольку постоянная связи для состояния  $X^2\Pi$  молекулы  $VgO$  неизвестна, величины  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.137) и (II.138) приняты равными нулю, а в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 4$ . Составляющие возбужденного электронного состояния молекулы  $VgO$  вычислялись по наиболее простой методике — без учета различия постоянных  $VgO$  в  $X^2\Pi$ - и  $A^2\Pi$ -состояниях [соотношения (II.120) и (II.121)].

Погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 61 (II), составляют 0,7, 0,2 и  $0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $T = 298,15, 3000$  и  $6000^\circ\text{K}$  соответственно. При низких температурах погрешности в основном обусловлены неточным учетом мультиплетности основного электронного состояния, а при высоких — неточностью учета возбужденного электронного состояния  $A^2\Pi$  и неточностью принятых в расчете постоянных  $VgO$  в состоянии  $X^2\Pi$ , в частности отсутствием экспериментальных данных о постоянной  $\alpha_1$  и энергии высоких колебательных уровней состояния  $X^2\Pi$ .

Ранее термодинамические функции одноокиси брома не вычислялись.

**BrF.** Термодинамические функции газообразного однофтористого брома, приведенные в табл. 65 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом ограничения суммирования по  $J$  [соотношения (II.137) и (II.138)], на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 64. Постоянные, входящие в формулы для расчета термодина-

мических функций  $\text{BrF}$ , приведены в табл. 65. Электронные составляющие термодинамических функций  $\text{BrF}$  вычислялись по уравнениям (II.120), (II.121), принимая статистический вес первого возбужденного состояния  ${}^3\Pi$  равным 6, а его энергию равной среднему значению из энергий состояний  ${}^3\Pi_0+$  и  ${}^3\Pi_1$ .

Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ\text{K}$  равны 0,02; 0,03 и 0,2 *кал/моль·град* соответственно и обусловлены при низких температурах неточностью молекулярных постоянных, а при высоких — неточным учетом возбужденных электронных состояний и тем, что принятые значения колебательных постоянных  $\text{BrF}$  в состоянии  $X^1\Sigma^+$  плохо описывают энергии высоких колебательных уровней основного электронного состояния молекулы  $\text{BrF}$ .

Термодинамические функции однофтористого брома ранее вычисляли по методу Майера и Гепперт-Майер Эванс и др. [1514] (до  $2000^\circ\text{K}$ ) и Кол и Элверум [1148] (до  $1500^\circ\text{K}$ ). Расхождения между результатами расчетов [1514, 1148] и значениями, приведенными в табл. 65 (II), составляют около 0,005 *кал/моль·град* при низких температурах и увеличиваются с температурой, достигая примерно 0,1 *кал/моль·град* в значении  $S_{2000}^\circ$ . Эти расхождения в основном обусловлены различием постоянных, принятых в расчетах, и методов вычисления термодинамических функций.

В справочнике [3680] и в монографии Фиалкова [424] приводятся результаты расчета, выполненного Эвансом и др. [1514]. Келли [2364] приводит приближенное значение  $S_{298,16}^\circ(\text{BrF}, \text{газ})$ , которое из-за неточности метода расчета отличается от приведенного в табл. 65 (II) на 0,3 *кал/моль·град*.

**BrCl.** Термодинамические функции газообразного однохлористого брома, приведенные в табл. 66 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по  $J$  [соотношения (II.137), (II.138)] и с использованием молекулярных постоянных  $\text{BrCl}$ , приведенных в табл. 64. Возбужденные электронные состояния молекулы  $\text{BrCl}$  в расчете не учитывались в связи с тем, что в спектре этой молекулы не наблюдались переходы, связанные с низкими возбужденными состояниями (см. стр. 271). Постоянные для расчета термодинамических функций  $\text{BrCl}$  приводятся в табл. 65.

Погрешности в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ\text{K}$  составляют 0,02; 0,03 и 0,4 *кал/моль·град* соответственно. Они обусловлены неточностью молекулярных постоянных и пренебрежением возбужденными электронными состояниями  $\text{BrCl}$  (при высоких температурах).

Термодинамические функции однохлористого брома ранее вычисляли по методу Майера и Гепперт-Майер Эванс и др. [1514] (до  $1500^\circ\text{K}$ ), Кол и Элверум [1148] (до  $2000^\circ\text{K}$ ) и Бутков [113, 112] (до  $3000^\circ\text{K}$ ) и по методу Гордона и Барнес — Матро и др. [2812] (до  $1000^\circ\text{K}$ ).

Расхождения между результатами расчетов [1514, 1148, 2812] и значениями, приведенными в табл. 66 (II), не превосходят около 0,01 *кал/моль·град* и обусловлены различием молекулярных постоянных, принятых в этих расчетах и в настоящем Справочнике. Расхождения между результатами расчетов [112, 113] и значениями, приведенными в табл. 66 (II), существенно больше (до 0,1 *кал/моль·град*) и объясняются тем, что в этих работах для величины  $V_e$  было принято ошибочное значение.

В справочнике [3680] и в книге [424] приводятся результаты расчета Эванса и др. [1514]. В сводках Келли [2360, 2364] приводится значение  $S_{298,16}^\circ$ , отличающееся от соответствующего значения в табл. 66 (II) не более чем на 0,05 *кал/моль·град*, а также результаты калориметрических определений  $S_{298,16}^\circ$ , выполненных другими авторами. В сводке [2363] Келли приводит значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $2000^\circ\text{K}$ , а также уравнение для теплоемкости  $\text{BrCl}$ .

## § 41. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием брома является  $\text{Br}_2$  (жидк.).

**Br (газ).** Теплота образования одноатомного брома

$$\Delta H_f^\circ(\text{Br, газ}) = 28,178 \pm 0,02 \text{ ккал/г-атом}$$

вычислена по принятым в настоящем Справочнике значениям теплоты образования и энергии диссоциации  $\text{Br}_2$  (газ) (см. ниже).

**$\text{Br}^-$  (газ).** Результаты измерений сродства к электрону атома брома  $A(\text{Br})$ , выполненных до 1944 г., были рассмотрены Доти и Майером [1366]. Авторы этой работы на основании измерений концентрации ионов при диссоциации паров брома на раскаленной вольфрамовой нити нашли  $A(\text{Br}) = -80,5 \pm 0,4 \text{ ккал/г-атом}$ . Притчард [3330] на основании изучения данных, опубликованных до 1953 г., рекомендует несколько более высокое значение  $-81,6 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом}$ .

В работах Бакулиной и Ионова [83, 84] методом поверхностной ионизации были определены разности в величинах сродства к электрону атомов всех галогенов (см. стр. 244). Однако абсолютное значение величины  $A(\text{Br})$  не определялось, а было принято по работе [3330]. Бэйли [623] на основании масс-спектрометрического измерения концентрации ионов при испарении  $\text{KBr}$  нашел  $A(\text{Br}) = -80,9 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом}$ <sup>1</sup>. Кубичотти [1229] получил  $A(\text{Br}) = -79,5 \pm 1 \text{ ккал/г-атом}$  в результате расчета по циклу Борна—Габер на основании известных в литературе теплот образования галоидных соединений щелочных металлов, одноатомных галогенов и щелочных металлов в газообразном состоянии и энергии кристаллической решетки соответствующих солей, вычисленной теоретически в работе [1229]<sup>2</sup>.

В настоящем Справочнике на основании приведенных выше данных по измерению  $A(\text{Br})$  с учетом найденных Бакулиной и Ионовым [83, 84] разностей между значениями сродства к электрону F, Cl, Br и J (см. стр. 244) принимается

$$A(\text{Br}) = -81 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

Этому значению  $A(\text{Br})$  соответствует

$$\Delta H_f^\circ(\text{Br}^-, \text{газ}) = -52,822 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

**$\text{Br}_2$  (жидк.).** Для проведения термодимических расчетов необходимы значения энтальпии жидкого брома при температурах 293,15 и 298,15° К. В большинстве справочников эти значения принимаются на основании измерений [2567, 3899, 3418, 558]. В 1958 г. Хилденбранд, Крамер, Мак-Доналд и Сталл [2070] провели новые, более точные измерения теплоемкости и теплоты плавления брома, согласно которым

$$H_{293,15}^\circ - H_0^\circ = 5768 \pm 10 \text{ кал/моль}$$

и

$$H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 5859 \pm 10 \text{ кал/моль.}$$

Эти значения принимаются в настоящем Справочнике.

Результаты измерений давления паров брома были рассмотрены и обобщены Льюисом и Рэндаллом [2604] и позднее Келли [2355]. Предложенным этими авторами аналитическим выражением для зависимости теплоты испарения брома от температуры соответствуют значения  $\Delta H_{298,15}^\circ = 7,588 \text{ ккал/моль}$  [2604] и  $7,685 \text{ ккал/моль}$  [2355].

Смитс и Каннегитер [3800] измерили теплоту испарения брома при 283,15° К методом прямой конденсации и нашли  $\Delta H_{283,15}^\circ = 7,471 \pm 0,02 \text{ ккал/моль}$ . Пересчеты этой величины к 298,15° К привели к значениям  $7,34 \text{ ккал/моль}$  [3508] и  $7,39 \text{ ккал/моль}$  [930].

<sup>1</sup> В работе [2954а], опубликованной после окончания работы над настоящей главой, найдено  $A(\text{Br}) = -81,4 \pm 2,8 \text{ ккал/г-атом}$ .

<sup>2</sup> Согласно сообщению [1229а], эта величина должна быть увеличена на  $0,1-0,2 \text{ ккал/г-атом}$ .

Хилденбранд с сотрудниками [2070] измерили компенсационным методом теплоту испарения брома при  $298,15^\circ \text{K}$ . Полученное в работе [2070] значение

$$\Delta H_{v_{298,15}}(\text{Br}_2, \text{жидк.}) = \Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{Br}_2, \text{газ}) = 7,387 \pm 0,027 \text{ ккал/моль}$$

является наиболее точным из имеющихся в литературе и принимается в Справочнике <sup>1</sup>.

**Br<sub>2</sub> (газ).** На основании анализа результатов спектроскопических исследований брома [2498, 991, 994] Гейдон [1668] для предела схождения системы полос  $B^3\Pi_{0u}^+ - X^1\Sigma_g^+$  молекулы Br<sub>2</sub> рекомендует значение  $19\,575 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку молекула Br<sub>2</sub> в состоянии  $B^3\Pi_{0u}^+$  диссоциирует на атомы Br ( $^2P_{3/2}$ ) и Br ( $^2P_{1/2}$ ), энергия диссоциации Br<sub>2</sub> в основном состоянии  $X^1\Sigma$  равна  $19\,575 - 3\,685 = 15\,890 \text{ см}^{-1}$ , или

$$D_0(\text{Br}_2) = 45,434 \pm 0,03 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение принимается в Справочнике. Оно хорошо согласуется с пределом схождения системы полос  $A^3\Pi_{1u} - X^1\Sigma_g^+$  ( $15\,920 \text{ см}^{-1}$ ), который соответствует диссоциации Br<sub>2</sub> на атомы Br ( $^2P_{3/2}$ ) + Br ( $^2P_{3/2}$ ).

**BrO (газ).** Энергия диссоциации молекулы BrO была определена в 1958 г. Дьюри и Рамзи [1153] в результате изучения системы полос  $A^2\Pi - X^2\Pi$  в спектре поглощения этой молекулы. Предел схождения полос системы  $A^2\Pi - X^2\Pi$  в работе [1153] не наблюдался, в связи с этим Дьюри и Рамзи оценили его при помощи короткой графической экстраполяции и экстраполяции по найденным ими постоянным BrO в состоянии  $A^2\Pi$ . Найденная таким образом энергия диссоциационного предела состояния  $A^2\Pi$  по отношению к уровню  $v = 0$  состояния  $X^2\Pi$  равна  $35\,200 \pm 200 \text{ см}^{-1}$ . Молекула BrO в состоянии  $A^2\Pi$  диссоциирует на атомы Br ( $^2P$ ) + O ( $^1D$ ). Поэтому энергия диссоциации BrO в основном состоянии равна  $35\,200 \text{ см}^{-1} - 15\,868 \text{ см}^{-1} = 19\,338 \text{ см}^{-1}$  или

$$D_0(\text{BrO}) = 55,3 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}^2.$$

Принятому значению энергии диссоциации BrO соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BrO}, \text{газ}) = 31,865 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}.$$

**BrF (газ).** Энергия диссоциации молекулы BrF может быть определена с высокой точностью на основании результатов исследований систем полос  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$  и  $B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$ , выполненных Бродерсеном и Сикром [973]. В работе [973] определены пределы схождения полос указанных систем, равные  $19\,200 \pm 30$  и  $22\,915 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ , соответственно <sup>3</sup>. Первому значению соответствует диссоциация молекулы BrF на невозбужденные атомы, тогда как второму соответствует диссоциация BrF либо на Br ( $^2P_{3/2}$ ) и F ( $^2P_{1/2}$ ), либо на Br ( $^2P_{1/2}$ ) и F ( $^2P_{3/2}$ ). Поскольку разности между пределами схождения полос систем  $B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$  и  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$  близки к энергии возбуждения состояния  $^2P_{1/2}$  атома брома, можно

<sup>1</sup> В 1960 г. Фрей и Грегори [1068a] на основании измерений давления паров над твердым бромом в интервале температур  $170-196^\circ \text{K}$  и данных об энтропии твердого и газообразного Br<sub>2</sub>, приведенных в работах [2070, 1514], вычислили  $\Delta H_{S_{185}}(\text{Br}_2, \text{тв.}) = 10,680 \pm 0,100 \text{ ккал/моль}$ . На основании этого результата и данных [2070, 1514] о теплоемкости и теплоте плавления брома в работе [1068a] было найдено  $\Delta H_{v_{298,15}}(\text{Br}_2, \text{жидк.}) = 7,434 \pm 0,100 \text{ ккал/моль}$ .

<sup>2</sup> Дьюри и Рамзи [1153] на основании линейной экстраполяции по найденным ими значениям колебательных постоянных BrO в  $X^2\Pi$ -состоянии нашли  $D_0 = 17\,800 \text{ см}^{-1}$ ; значениям  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , принятым в настоящем Справочнике, соответствует  $D_0 \sim 22\,000 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> До опубликования работы Бродерсена и Сикра [973] для BrF диссоциационный предел состояния  $B^3\Pi_{0+}$  был вычислен линейной экстраполяцией Дьюри и Гейдоном [1426], которые нашли  $D_0(\text{BrF}) = 21\,190 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда были получены два возможных значения  $D_0(\text{BrF})$ :  $17\,500$  или  $20\,800 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от того, какой из двух атомов (Br или F) образуется в возбужденном состоянии при диссоциации BrF из состояния  $B^3\Pi_{0+}$ . Дьюри и Гейдон [1426] считали правильным низкое значение  $D_0(\text{BrF})$ , тогда как Слуцкий и Бауэр [3767] и Эванс, Мансон и Уагман [1514] — высокое значение.

считать доказанным, что молекула BrF в состоянии  $B^3\Pi_0^+$  диссоциирует на Br( $^2P_{1/2}$ ) и F( $^2P_{3/2}$ ). Тогда  $D_0(\text{BrF}) = 22\,915 - 3685 = 19\,230 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  или

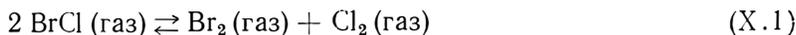
$$D_0(\text{BrF}) = 54,98 \pm 0,06 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение принимается в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BrF, газ}) = -8,302 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

**BrCl (газ).** Блэр и Йост [838] на основании результатов измерений теплоты взаимодействия Br<sub>2</sub> с Cl<sub>2</sub> в жидком CCl<sub>4</sub> и измерений теплот растворения Br<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub> нашли значение теплоты образования раствора BrCl в CCl<sub>4</sub>, равное  $-1,982 \pm 0,030 \text{ ккал/моль}$ . Отсутствие данных о теплоте растворения BrCl в CCl<sub>4</sub> не позволяет использовать эту величину для вычисления теплоты образования газообразного BrCl.

Результаты измерений константы равновесия реакции



приведены в табл. 66. В последнем столбце таблицы приведены значения теплового эффекта этой реакции, вычисленные на основании принятых в Справочнике термодинамических функций компонентов реакции (X.1).

Таблица 66

Значения теплового эффекта реакции (X.1), вычисленные на основании измерений константы равновесия

| Авторы   | Метод исследования   | T, °K             | K <sub>p</sub>  | $\Delta H_0^{\circ}$ , кал/моль |
|--|--|-------------------|-----------------|---------------------------------|
| Грей и Стайл [1845] . . .                      | Измерение интенсивности поглощения света парами Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> и BrCl                     | 298,15            | 0,128           | 377                             |
| Йост [4366] . . . . .                          | То же  | 298,15            | 0,16            | 245                             |
| Диккинсон и Мардок (согласно [3663]) . . . . . | » »  | 298,15            | 0,12            | 416                             |
| Веспер и Роллефсон [4103]                      | » »  | 301,15            | 0,107           | 488                             |
| Брауэр и Виктор [905] . .                      | » »  | 298,15            | 0,144           | 349                             |
| Еллинек и Шютца [2221]                         | Измерение давления паров Br <sub>2</sub> и Cl <sub>2</sub> над расплавами галоидных солей (KCl, KBr и др.)   | 1073,15           | 0,12            | 1554                            |
| Шютца [3663] . . . . .                         | Измерение давления паров Br <sub>2</sub> и Cl <sub>2</sub> над расплавами галоидных солей (AgCl, AgBr и др.) | 773,15<br>1073,15 | 0,1325<br>0,140 | 693<br>1224                     |
| Бисон и Йост [717] . . .                       | Измерение давления паров в системе Cl <sub>2</sub> -Br <sub>2</sub> -BrCl — NOCl — NOBr — NO                 | 462,15            | 0,148           | 461                             |

Измерения при высоких температурах, выполненные Еллинеком и Шютца [2221] и Шютца [3663], менее точны по сравнению с другими работами, так как в этих измерениях не учитывалась диссоциация брома и хлора и давление паров галоидных солей. Значения, вычисленные на основании остальных работ, хорошо согласуются между собой, и среднее из них составляет  $\Delta H_0^{\circ} = 0,39 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ . Близкое значение по этим же данным было вычислено Бутковым [112].

Принятое в Справочнике значение теплоты образования BrCl

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BrCl, газ}) = 5,297 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}$$

основано на результатах измерения равновесия (X.1); ему соответствует

$$D_0(\text{BrCl}) = 51,431 \pm 0,06 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 67

Принятые значения (в кал/моль) термодимических величин брома и его соединений

| Вещество        | Состояние | $D_0$               | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|-----------------|-----------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Br              | Газ       | —                   | 28 178               | 26 750                      | 26 730                      | 1456                           | 1481                           |
| Br <sup>-</sup> | »         | 81 000 <sup>a</sup> | -52 822              | -55 706                     | -55 752                     | 1456                           | 1481                           |
| Br <sub>2</sub> | Жидк.     | —                   | 0                    | 0                           | 0                           | 5768                           | 5859                           |
| Br <sub>2</sub> | Газ       | 45 434              | 10 921               | 7 434                       | 7 387                       | 2281                           | 2325                           |
| BrO             | »         | 55 300              | 31 865               | 30 054                      | 30 029                      | 2093                           | 2131                           |
| BrF             | »         | 54 980              | -8 302               | -10 106                     | -10 131                     | 2117                           | 2156                           |
| BrCl            | »         | 51 431              | 5 297                | 3 542                       | 3 518                       | 2205                           | 2247                           |

<sup>a</sup> Приведено значение энергии отрыва электрона от иона Br<sup>-</sup>.

# ЙОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ, ФТОРОМ, ХЛОРОМ И БРОМОМ

(J, J<sup>-</sup>, J<sub>2</sub>, JO, JF, JCl, JBr)

В настоящей главе рассмотрены одноатомный и двухатомный йод, ион J<sup>-</sup> и двухатомные соединения йода с кислородом, фтором, хлором и бромом в газообразном состоянии.

Помимо JO, известны следующие соединения йода с кислородом: J<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и J<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Все эти соединения существуют только в конденсированном состоянии и при нагревании легко разлагаются на элементы. Наиболее устойчивый окисел йода J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> распадается при 275° С.

Из соединений йода со фтором известны JF (газ), JF<sub>5</sub> (тв.), JF<sub>7</sub> (тв.). Пятифтористый йод обладает сравнительно высокой термической стабильностью: разложение его на элементы начинается при температурах выше 400° С. Еще более термически устойчив JF<sub>7</sub>, который разлагается при температурах выше 500° С.

В системе йод — хлор, помимо рассмотренного в Справочнике соединения JCl, установлено существование еще одного весьма малоустойчивого соединения JCl<sub>3</sub> (при 77° С это соединение практически полностью диссоциирует на JCl и Cl<sub>2</sub>).

Из соединений йода с бромом известен только JBr.

Поскольку все многоатомные соединения йода с кислородом, фтором, хлором и бромом устойчивы только при невысоких температурах, приведенные в настоящем Справочнике данные достаточно точно описывают термодинамические свойства систем йод — кислород, йод — фтор, йод — хлор и йод — бром при температурах выше 500° С.

Соединения йода с водородом и его изотопами рассматриваются в главе XII, йодзамещенные метана — в главе XVII.

## § 42. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

J. В основном электронном состоянии <sup>2</sup>P атом йода имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>5</sup>. Возбужденные электронные состояния J в настоящем Справочнике не рассматриваются, так как энергии их возбуждения превышают 50 000 см<sup>-1</sup>. В табл. 68 приводятся принятые значения энергии и статистических весов двух компонентов основного состояния атома J (по данным справочника [2941]).

J<sup>-</sup>. Отрицательно заряженный ион одноатомного йода имеет основное состояние <sup>1</sup>S с электронной конфигурацией, аналогичной электронной конфигурации атома ксенона. Ион J<sup>-</sup>, по-видимому, не имеет дискретных возбужденных электронных состояний, так как их энергии, судя по данным, имеющимся для изоэлектронного атома Xe, должны превышать потенциал ионизации этого иона.

J<sub>2</sub>. Молекула J<sub>2</sub> принадлежит к той немногочисленной группе молекул, спектр которых интенсивно изучался как в поглощении, так и в излучении в широком диапазоне длин волн. Сводка результатов исследований спектра J<sub>2</sub>, опубликованных до 1948—1950 гг., приводится в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649]. В дальнейшем подобного рода сводки, охватывающие результаты последующих исследований, составляли Матисон и Рис [2808] и Харанатх и Рао [1955].

Таблица 68

Уровни энергии атома J и иона J<sup>-</sup>

| Атом           | Состояние                          |                               | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|----------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------|
|                | электронная конфигурация           | терм                          |                    |                           |
| J              | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> | 4                  | 0                         |
|                | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 2                  | 7598                      |
| J <sup>-</sup> | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> | <sup>1</sup> S                | 1                  | 0                         |

Основным электронным состоянием молекулы  $J_2$  является состояние  ${}^1\Sigma_g^+$ , а первым возбужденным состоянием — состояние  ${}^3\Pi_u$ . Ввиду того, что характер спин-орбитальной связи в молекуле  $J_2$ , согласно Малликену [2998], соответствует случаю Гунда *c*, возбужденное электронное состояние  ${}^3\Pi_u$  распадается, по существу, на четыре независимых состояния:  ${}^3\Pi_{0_u}^+$ ,  ${}^3\Pi_{0_u}^-$ ,  ${}^3\Pi_{1_u}$ ,  ${}^3\Pi_{2_u}$ .

С переходом в состояние  $A^3\Pi_{1_u}$  связана система полос  $A \leftarrow X$  ( $\lambda\lambda$  9300—8375 Å). Электронное состояние  $B^3\Pi_{0_u}^+$  изучено по системам полос  $B \leftarrow X$  ( $\lambda\lambda$  8600—4300 Å),  $B \rightarrow X$  ( $\lambda\lambda$  6700—5000 Å) и  $D \rightarrow B$  ( $\lambda\lambda$  4420—4000 Å). Указание об обнаружении состояния  ${}^3\Pi_{2_u}$  имеется в работе Н. Рао и В. Рао [3388], которые интерпретировали наблюдавшиеся ими полосы в ультрафиолетовом спектре флюоресценции как относящиеся к электронному переходу с нестабильного состояния  ${}^3\Pi_{2_g}$  на стабильное состояние  ${}^3\Pi_{2_u}$ . Частоту колебания молекулы  $J_2$  в состоянии  ${}^3\Pi_{2_u}$  авторы работы [3388] приблизительно определили равной  $380 \text{ см}^{-1}$ . Из расчетов, выполненных Малликеном [2998], следует, что состояние  ${}^3\Pi_{2_u}$  должно лежать ниже состояния  ${}^3\Pi_{1_u}$  (см. стр. 269). Состояние  ${}^3\Pi_{0_u}^-$  молекулы  $J_2$ , так же как молекул других двухатомных галогенов, экспериментально не обнаружено. В настоящем Справочнике принимается, что это состояние стабильно.

Колебательные постоянные  $J_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  впервые определил Лумис [2645] по экспериментальным данным Мекке [2827]. При обработке этих данных Лумис установил нумерацию полос на основании сопоставления спектров поглощения и флюоресценции. Колебательные постоянные, найденные Лумисом ( $\omega_e'' = 214,36$ ,  $\omega_e'x_e'' = 0,593 \text{ см}^{-1}$ ), определены по кантам 30 полос системы  $B^3\Pi_{0_u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ . Значения колебательных постоянных  $J_2$  в основном электронном состоянии были определены также Брауном [992] по кантам 62 полос  $A^3\Pi_{1_u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  ( $\omega_e'' = 214,6$ ,  $\omega_e'x_e'' = 0,6 \text{ см}^{-1}$ ) и Ранком [3371] в результате анализа спектра резонансной флюоресценции  $J_2$  ( $\omega_e = 214,57$  и  $\omega_e'x_e = 0,6127 \text{ см}^{-1}$ )<sup>2</sup>. Впоследствии Ранк и Болдуин [3372] изучили спектр резонансной флюоресценции  $J_2$ , используя интерферометр Фабри — Перо совместно с плоской дифракционной решеткой, и повысили на порядок точность прежних измерений. Колебательные постоянные, вычисленные Ранком и Болдуином [3372], удовлетворительно описывают колебательные уровни  $J_2$  с  $v'' \leq 36$ .

Найденные Ранком и Болдуином [3372] значения колебательных постоянных молекулы  $J_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 69. В этой таблице приведена также постоянная ангармоничности  $\omega_e's_e$ , вычисленная Матисоном и Рисом [2808] по данным Ранка и Болдуина для улучшения сходимости уровней колебательной энергии к диссоциационному пределу. При изучении спектра испускания  $J_2$  в области  $\lambda\lambda$  2730—2486 Å Верма [4100] измерил канты полос системы  $G \leftarrow X$ , связанных с переходами на высокие колебательные уровни основного состояния ( $v'' = 41—70$ ). Волновые числа кантов полос этой системы удовлетворительно описываются колебательными постоянными, приведенными в табл. 69.

Вращательные постоянные основного электронного состояния молекулы  $J_2$  определяли Лумис [2645] (по спектру поглощения) и Ранк и Болдуин [3372] (по спектру резонансной флюоресценции). Полученные в работе [3372] значения постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_e$  и  $D_0$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 69. Совпадающие в пределах погрешности определения значения этих постоянных были получены Лумисом [2645]<sup>3</sup>.

Межатомное расстояние в основном электронном состоянии  $J_2$  определялось электронографически [2325] ( $r_0 = 2,662 \text{ Å}$ ) в согласии со значением, вычисленным по вращательной

<sup>1</sup>  $v' = 0—22$ ,  $v'' = 2—5$ .

<sup>2</sup> В более поздней работе [3372] Ранк и Болдуин показали, что в работе [3371] была допущена арифметическая ошибка, и привели исправленное значение  $\omega_e = 214,276 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> После окончания работы с настоящей главой была опубликована работа Верма [4101], в которой на основании исследования спектра резонансной флюоресценции  $J_2$  были найдены следующие значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) вращательных постоянных:  $B_e = 0,0373405$ ,  $\alpha_1 = 1,2079 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_2 = 4,444 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_3 = 1,839 \cdot 10^{-8}$ ,  $\alpha_4 = -0,57 \cdot 10^{-11}$ ,  $D_e = 1,99 \cdot 10^{-9}$ ,  $\beta_1 = 12,36 \cdot 10^{-11}$ .

Принятые значения молекулярных постоянных  $J_2$ ,  $JO$ ,  $JF$ ,  $JCl$  и  $JBr$ 

| Молекула        | Состояние          | $T_e$     | $\omega_e$         | $\omega_e x_e$       | $B_e$                 | $\alpha_1 \cdot 10^{-4}$ | $D_0 \cdot 10^8$  | $r_e$              |
|-----------------|--------------------|-----------|--------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|
|                 |                    | $cm^{-1}$ |                    |                      |                       |                          |                   |                    |
| $J_2$           | $X^1\Sigma_g^+$    | 0         | 214,248            | 0,6074 <sup>a</sup>  | 0,037364              | 1,206                    | 0,455             | 2,6667             |
|                 | $A^3\Pi_{1u}^6$    | 11888,3   | 44,0               | 1,0 <sup>b</sup>     | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $B^3\Pi_{0u}^{6+}$ | 15641,6   | 127,35             | 0,76 <sup>f</sup>    | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $C^3\Sigma_u^-$    | 39293     | 110,85             | 0,644 <sup>z</sup>   | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $D^1\Sigma_g$      | 41411,2   | 102,2              | 0,34                 | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $E^3\Sigma_u^-$    | 45230     | 93,4               | —                    | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $F^1\Sigma_u^+$    | 46689,3   | 105,65             | 0,28                 | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $G^3\Sigma_u^-$    | 47197,9   | 96,03              | 0,298                | —                     | —                        | —                 | —                  |
| $H^3\Sigma_u^+$ | 48072              | 79        | —                  | —                    | —                     | —                        | —                 |                    |
| $JO$            | $X^2\Pi$           | 0         | 681,47             | 4,29 <sup>e</sup>    | 0,34026               | 26,96 <sup>ж</sup>       | 36                | 1,8676             |
|                 | $A^2\Pi$           | 21557,81  | 514,57             | 5,52                 | 0,27635               | 27,3                     | 33                | 2,0723             |
| $JF$            | $X^1\Sigma^+$      | 0         | 610                | 3                    | 0,2796 <sup>3</sup>   | 17,5 <sup>и</sup>        | 23,5 <sup>к</sup> | 1,91 <sup>3</sup>  |
|                 | $B^3\Pi_{0+}$      | 19054     | 412,5              | 3,8                  | —                     | —                        | —                 | —                  |
| $JCl^{35}$      | $X^1\Sigma^+$      | 0         | 384,18             | 1,465                | 0,114155 <sup>л</sup> | 5,36 <sup>л</sup>        | 3,95 <sup>к</sup> | 2,3207             |
|                 | $A^3\Pi_1$         | 13744     | 209,7              | 1,94741 <sup>м</sup> | 0,08389               | 3,828                    | —                 | 2,7072             |
|                 | $B^3\Pi_{0+}$      | 17344     | (228)              | 13                   | 0,090                 | 0,029                    | —                 | 2,61               |
|                 | $B^1O^+$           | 18157     | (32)               | —                    | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $C^1\Sigma^+$      | 37742     | 173,2              | 1,1                  | —                     | —                        | —                 | —                  |
| $JBr$           | $X^1\Sigma^+$      | 0         | 267,4 <sup>н</sup> | 0,77                 | 0,05612 <sup>3</sup>  | 1,91 <sup>и</sup>        | 0,99 <sup>к</sup> | 2,475 <sup>3</sup> |
|                 | $A^3\Pi_1$         | (12230)   | 137,8              | 0,571 <sup>о</sup>   | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $B^3\Pi_{0+}$      | (16240)   | (150)              | 4,3                  | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $B^1O^+$           | 16880     | 65,5               | 0,24                 | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $C^3\Sigma^-$      | 35427     | 43,03              | —                    | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $D^1\Delta$        | 38713     | 90,1               | 0,15                 | —                     | —                        | —                 | —                  |
|                 | $E^1\Sigma^+$      | 39126     | 77,0               | —                    | —                     | —                        | —                 | —                  |

<sup>a</sup>  $\omega_e y_e = -1,30 \cdot 10^{-3}$ ,  $\omega_e z_e = -5,25 \cdot 10^{-6}$ ,  
 $\omega_e t_e = -1,60 \cdot 10^{-7}$ ,  $\omega_e s_e = +8,26 \cdot 10^{-11} cm^{-1}$ .

<sup>b</sup> Энергии возбуждения электронных состояний  $^3\Pi_{2u}$  и  $^3\Pi_{0u}^-$  близки к энергиям возбуждения состояний  $A^3\Pi_{1u}$  и  $B^3\Pi_{0u}^+$ .

<sup>в</sup>  $\omega_e y_e = +0,008 cm^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $\omega_e y_e = -0,0033 cm^{-1}$ .

<sup>д</sup>  $\omega_e y_e = +0,0078 cm^{-1}$ .

<sup>е</sup>  $\omega_e y_e = -0,013 cm^{-1}$ .

<sup>ж</sup>  $\alpha_2 = -9,7 \cdot 10^{-6} cm^{-1}$ .

<sup>з</sup> Оценка.

<sup>и</sup> Вычислено по соотношению (1.38).

<sup>к</sup> Вычислено по соотношению (1.36).

<sup>л</sup> Для  $JCl^{37}$   $B_e = 0,1093209$ ,

$\alpha_1 = 5,02 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

<sup>м</sup>  $\omega_e y_e = -0,033661 cm^{-1}$ .

<sup>н</sup> Усредненное значение  $\omega_e$ . Для  $JBr^{79}$   $\omega_e = -266,4 cm^{-1}$  и для  $JBr^{81}$   $\omega_e = 268,4 cm^{-1}$ .

<sup>о</sup>  $\omega_e y_e = -0,1156$ ,  $\omega_e z_e = 3,09 \cdot 10^{-3}$ ,  $\omega_e t_e = 2,5 \cdot 10^{-5} cm^{-1}$ .

постоянной (см. табл. 69). Вращательные постоянные  $J_2$  в возбужденных электронных состояниях не определялись.

Приведенные в табл. 69 данные о возбужденных электронных состояниях молекулы  $J_2$  с энергиями возбуждения  $\leq 50\,000 cm^{-1}$  основаны на рекомендациях Матисона и Риса [2808] и Харанатха и Рао [1955], проанализировавших результаты многих исследований спектра

$J_2$ . Харанатхом и Рао [1955] был также исследован ряд систем полос, соответствующих переходам на высокие возбужденные состояния  $J_2$ . В частности, этими исследователями были впервые обнаружены электронные состояния  $E^3\Sigma_u^-$  и  $H^3\Sigma_u^+$ . В работе [1955a] Харанатх и Рао опубликовали результаты дополнительного исследования системы полос  $D^1\Sigma_g^+ - B^3\Pi_{0u}^+$ , расположенной в области  $\lambda\lambda$  4400—3900 Å. Измеренные в работе [1955a] кванты полос этой системы, соответствующих  $v' = 0-20$  и  $v'' = 7-45$ , хорошо описываются приведенными в табл. 69 значениями колебательных постоянных  $J_2$  в состояниях  $D^1\Sigma_g^+$  и  $B^3\Pi_{0u}^+$ .

**Ю.** Основным электронным состоянием молекулы Ю является состояние  $X^2\Pi$ . Полосы Ю наблюдались как в спектре испускания при возбуждении в пламенах, содержащих добавки йодметана [4049, 837, 1154, 1427, 1428], так и в спектре поглощения при импульсном фотоллизе смеси паров йода и кислорода [1428].

Впервые полосы Ю наблюдал Вайдья [4049] в спектре пламени метилового спирта, смешанного с йодистым метилом. Впоследствии анализ структуры полос Ю был выполнен Блейком и Айрдейлом [837], Колманом, Гейдоном и Вайдья [1154] и Дьюри, Леги и Рамзи [1427]. В работе Блейка и Айрдейла по кантам 12 полос были найдены следующие значения колебательных постоянных Ю (в  $cm^{-1}$ ):  $\omega_e'' = 686$ ,  $\omega_e''x_e'' = 6,5$  и  $\omega_e' = 541,8$ ,  $\omega_e'x_e' = 16$ . Колман, Гейдон и Вайдья на основании измерений длин волн кантов 30 полос рекомендовали несколько отличные значения (в  $cm^{-1}$ ):  $\omega_e'' = 687$ ,  $\omega_e''x_e'' = 5$  и  $\omega_e' = 512$ ,  $\omega_e'x_e' = 5$ .

Наиболее детально спектр Ю был проанализирован Дьюри, Леги и Рамзи [1427]. В этой работе спектр Ю возбуждался в диффузном пламени водорода, насыщенного парами йодметана, и регистрировался во втором порядке 21-футовой вогнутой решетки. В спектре Ю удалось разрешить вращательную структуру 8 полос (0—2, 0—3, 0—4, 0—6, 2—0, 2—2, 2—9, 3—0) и измерить кванты еще 10 полос, не имеющих четкой дискретной структуры<sup>1</sup>. Анализ вращательной структуры восьми указанных выше полос показал, что полосы принадлежат системе, связанной с переходом  $A^2\Pi - X^2\Pi$ , причем в связи с большим спиновым расщеплением возбужденного  $A^2\Pi$ -состояния в каждой полосе наблюдалась только одна подполоса  $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$ . Рекомендованные в работе [1427] значения молекулярных постоянных Ю в состояниях  $X^2\Pi$  и  $A^2\Pi$  принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 69. Следует отметить, что вычисленные Дьюри, Леги и Рамзи колебательные постоянные Ю с высокой точностью описывают кванты всех полос, измеренных как в работе [1427], так и в ранее опубликованных работах [1154, 1428].

**ЖF.** Молекула ЖF имеет основное состояние  $X^1\Sigma^+$ . Исследование спектра испускания ЖF было выполнено Дьюри [1423] на приборе с дисперсией<sup>6</sup>  $6\text{Å}/\text{мм}$  при  $4500\text{Å}$  и  $20\text{Å}/\text{мм}$  при  $6500\text{Å}$ . В спектре наблюдались 42 полосы системы  $^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$ , соответствующие  $v' \leq 11$  и  $v'' \leq 9$ . Колебательные постоянные ЖF в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $B^3\Pi_{0+}$ , вычисленные Дьюри по кантам полос, приведены в табл. 69. Вращательная постоянная ЖF в основном состоянии  $X^1\Sigma$ , приведенная в табл. 69, вычислена по значению  $r_{ЖF} = 1,91 \pm 0,01 \text{Å}$ , оцененному Шумейкером и Стивенсоном [3648] при помощи соотношения  $r_{AB} = r_A + r_B - 0,09(X_A - X_B)$ , где  $r_A$ ,  $r_B$  — ковалентные радиусы и  $X_A$ ,  $X_B$  — электроотрицательности элементов  $A$  и  $B$ . Применимость этого соотношения к ЖF подтверждается совпадением найденных экспериментально и вычисленных значений межатомных расстояний ClF и BrF в пределах  $0,01 \text{Å}$ .

Другие системы в спектре ЖF до настоящего времени не наблюдались, хотя по аналогии с молекулами других двухатомных интергаллоидных соединений можно ожидать, что молекула ЖF должна иметь ряд электронных состояний с низкими энергиями возбуждения, в частности, состояние  $^3\Pi_1$  с энергией, меньшей энергии состояния  $^3\Pi_{0+}$ .

**ЖCl.** Электронные спектры молекулы ЖCl исследовались как в испускании, так и в поглощении в широкой области длин волн — от ближней инфракрасной до вакуумного ультрафиолета (см. [996, 1236, 1178, 1179, 1950, 1952, 2152a, 2153, 1261, 4096]). В этих спектрах наблюдались переходы между восемью электронными состояниями ЖCl. Так же как

<sup>1</sup> Дьюри, Леги и Рамзи [1427] отмечают, что наблюдавшаяся ими диффузность ряда полос в спектре Ю связана с преддиссоциацией.

молекулы других интергаллоидных соединений, молекула JCl имеет основное состояние  $^1\Sigma^+$  и первое возбужденное состояние  $^3\Pi$ .

Молекулярные постоянные JCl в основном электронном состоянии были определены в результате изучения системы полос  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$  в работах Дербишира [1261], Кертиса и Патковского [1236], Хультина, Йоханссона и Пилсетера [2153]. В настоящем Справочнике значения колебательных постоянных JCl в этом состоянии приняты по данным Кертиса и Патковского [1236], которые исследовали систему полос  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$  на приборе с высокой дисперсией и проанализировали вращательную структуру 12 полос этой системы ( $v'' \leq 2$ ,  $v' = 9-14$ ). Принятые значения колебательных постоянных JCl (см. табл. 69) вычислены ими по волновым числам начал полос и согласуются с величинами, найденными Дербиширом по кантам полос семи прогрессий ( $v'$ ,  $v''$ ), где  $v'' = 1-7$  ( $\omega_e = 384,6$  и  $\omega_e x_e = 1,6$   $см^{-1}$ ), и Хультином, Йоханссоном и Пилсетером по началам полос  $v'' \leq 2$ ,  $v' = 9-18$  ( $\omega_e = 384,294$  и  $\omega_e x_e = 1,501$   $см^{-1}$  для JCl<sup>35</sup>). Значение вращательной постоянной JCl, найденное Кертисом и Патковским ( $B_e = 0,11414$   $см^{-1}$  для JCl<sup>35</sup>), хорошо согласуется со значением, полученным Таунсом и др. [4010] при исследовании микроволнового спектра JCl и принятым в настоящем Справочнике (см. табл. 69).

Молекулярные постоянные JCl в состоянии  $A^3\Pi_1$ , приведенные в табл. 69, приняты по работе Кертиса и Патковского [1236]. В связи с тем, что в системе  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$  наблюдались переходы только на высокие колебательные уровни состояния  $A^3\Pi_1$ , точность принятых значений постоянных и энергии возбуждения этого состояния невысоки<sup>1</sup>. Однако значения постоянных  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  в состоянии  $A^3\Pi_1$ , найденные Кертисом и Патковским, хорошо согласуются со значениями, полученными Харанатхом и Рао [1950] при исследовании системы полос  $C^1\Sigma - A^3\Pi_1$ .

Молекулярные постоянные JCl в состоянии  $B^3\Pi_{0+}$ , приведенные в табл. 69, были получены Брауном и Гибсоном [996] при исследовании системы полос  $B^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma^+$ .

Состояние  $B^3\Pi_{0+}$  сильно взаимодействует с отталкивательным состоянием  $0^+$ . Вследствие этого взаимодействия молекула JCl в состоянии  $B^3\Pi_{0+}$  имеет только три колебательных уровня и может существовать в стабильном состоянии  $B'0^+$ , минимум потенциальной кривой которого расположен в области пересечения потенциальных кривых состояний  $B^3\Pi_{0+}$  и  $0^+$ .

Помимо указанных четырех стабильных электронных состояний, у молекулы JCl известно еще одно состояние ( $C^1\Sigma^+$ ) с энергией возбуждения меньше 50 000  $см^{-1}$ . Молекулярные постоянные JCl в состоянии  $C^1\Sigma^+$  приведены в табл. 69 на основании данных Харанатха и Рао [1950].

**JBг.** Электронный спектр молекулы JBг исследовался в работах [995, 1179, 583, 1178, 1950, 1954, 4096], причем были изучены системы полос, связанные с переходами между девятью стабильными электронными состояниями JBг. Так же как у остальных двухатомных интергаллоидных молекул, основное электронное состояние JBг является состоянием  $^1\Sigma^+$ , а первое возбужденное состояние — состоянием  $^3\Pi$ . Экспериментально найдены две компоненты последнего состояния —  $A^3\Pi_1$  и  $B^3\Pi_{0+}$ . Системы полос  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$  и  $B^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma^+$  молекулы JBг были изучены Брауном [995], который наблюдал 67 полос системы  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma$  со значениями  $v'' = 0-4$ ,  $v' = 9-44$  и 14 полос системы  $B^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma^+$  с  $v'' = 3-7$ ,  $v' = 2-5$ . Кроме того, Брауном было обнаружено, что вследствие пересечения потенциальной кривой состояния  $B^3\Pi_{0+}$  с потенциальной кривой отталкивательного состояния  $0^+$  образуется стабильное электронное состояние  $B'0^+$ . В системе полос  $B'0^+ \leftarrow X^1\Sigma$  Браун наблюдал 75 полос, соответствующих  $v'' = 0-4$ ,  $v' = 8-37$ . Для определения колебательных постоянных основного состояния Браун использовал данные для всех трех систем полос, причем выбирались полосы, для которых было измерено изотопное смещение частот. Най-

<sup>1</sup> В 1961 г. опубликована работа Хультина, Эрлсетера и Коффмана [2152а], в которой при высоком разрешении исследованы полосы  $v'' = 0,1$ ,  $v' = 3-35$ ,  $X_1, \dots, X_5$  (см. стр. 290) системы  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ . В работе [2152а] проведен детальный анализ полученных спектральных данных и определены уровни колебательной и вращательной энергии молекулы JCl<sup>35</sup> в состоянии  $A^3\Pi_1$ . Для описания основной системы уровней колебательной энергии молекулы JCl<sup>35</sup> в состоянии  $A^3\Pi_1$  в работе [2152а] предложено следующее уравнение:  $G(v) = 13556,206 + 209,111(v + \frac{1}{2}) - 1,886(v + \frac{1}{2})^2 - 0,03558(v + \frac{1}{2})^3$ , где  $v \leq 35$ .

денные Брауном [995] колебательные постоянные JBr в основном состоянии приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 69.

Колебательные постоянные молекулы JBr в состояниях  $A^3\Pi_1$ ,  $B^3\Pi_{0+}$  и  $V^0+$ , так же как постоянные еще трех состояний ( $C^3\Sigma^-$ ,  $D^1\Delta$  и  $E^1\Sigma^+$ ), энергия возбуждения которых не превосходит  $50\,000\text{ см}^{-1}$  (см. табл. 69), приняты в настоящем Справочнике по данным работы Венкатесварлу и Верма [4096].

Вращательная структура полос JBr в работах, опубликованных до 1960 г., не была разрешена. Межатомное расстояние  $r_e(\text{JBr}) = 2,475\text{ \AA}$ , приведенное в табл. 69, было оценено авторами Справочника как полусумма  $r_e(\text{J}_2)$  и  $r_e(\text{Br}_2)$  (см. табл. 69 и 64). Погрешность оцененного значения  $r_e(\text{JBr})$  принимается равной  $\pm 0,01\text{ \AA}$ , поскольку вычисленное аналогичным способом значение  $r_e(\text{BrCl})$  совпадает с найденным экспериментально с точностью до  $0,001\text{ \AA}$ , а значение  $r_e(\text{JCl})$  — с точностью до  $0,005\text{ \AA}$ . Приведенное в табл. 69 значение постоянной  $B_e$  молекулы JBr в состоянии  $X^1\Sigma^+$  вычислено на основании использования оцененного значения  $r_e(\text{JBr})$ , после чего по соотношениям (I.38) и (I.36) вычислены постоянные  $\alpha_1$  и  $D_0^1$ .

### § 43. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции газообразного йода и его двухатомных соединений с фтором, хлором, бромом и кислородом, вычисленные без учета межмолекулярного взаимодействия для температур  $293,15\text{—}6000^\circ\text{K}$ , приводятся в табл. 67, 68, 69, 70, 74, 75, 76 II тома Справочника. В связи с отсутствием данных о постоянных межмолекулярного потенциала сведения о величинах, необходимых для учета межмолекулярного взаимодействия в термодинамических функциях йода и его соединений в газообразном состоянии, в настоящем Справочнике не приводятся.

**Ж.** Термодинамические функции газообразного одноатомного йода, приведенные в табл. 67 (II), вычислены по уравнениям (II.22), (II.23), в которых принималось  $A_\Phi = 7,1544$  и  $A_S = 12,1225\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . Электронные составляющие вычислялись по уравнениям (II.20), (II.21) на основании данных табл. 68 об уровнях энергии атома йода.

Погрешности значений термодинамических функций Ж, приведенных в табл. 67 (II), не превышают  $0,005\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  и обусловлены неточностью принятых значений физических постоянных.

Термодинамические функции одноатомного йода ранее вычисляли Мерфи [3007] (до  $1500^\circ\text{K}$ ), Цейзе [4377], Бруэр [1093] (до  $2000^\circ\text{K}$ ), Гофф и др. [1787] (до  $2778^\circ\text{K}$ ), Эванс и др. [1514] (до  $5000^\circ\text{K}$ ), Келли [2363, 2360]. Расхождения между значениями термодинамических функций, вычисленными в работе [1514] и приведенными в табл. 67 (II), обусловлены различием принятых значений физических постоянных и составляют  $0,001\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . Расхождения между результатами расчетов [3007, 4377, 1093] существенно больше (до  $0,03\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ ) и также обусловлены различием принятых значений физических постоянных. Цейзе [4384] приводит результаты расчетов Мерфи [3007]. В справочниках [3680, 3894] приводятся термодинамические функции одноатомного йода по работе [1514]. Гофф и др. [1787] вычислили теплоемкость одноатомного йода до  $2777,78^\circ\text{K}$  ( $5000^\circ\text{R}$ ). Расхождения между термодинамическими функциями одноатомного йода, вычисленными в первом и настоящем изданиях Справочника (около  $0,005\text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ ), обусловлены различием принятых в расчетах значений физических постоянных.

<sup>1</sup> В 1960 г. были опубликованы результаты исследований вращательной структуры полос JBr [3680a, 2218a]. Селин [3680a] на приборе с высокой дисперсией разрешил вращательную структуру полос системы  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ , соответствующих  $v'' = 0, 1, 2$  и  $v' = 15\text{—}28$ . В результате анализа он получил значения вращательных постоянных и  $r_e$  для основного состояния JBr, близкие к приведенным в табл. 69 ( $B_e'' = 0,05678$ ,  $\alpha_e'' = 2,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $D_e'' \cong 1 \cdot 10^{-8}\text{ см}^{-1}$ ,  $r_e'' = 2,470\text{ \AA}$ ), а также значения  $B_v'$  для  $v' = 15\text{—}28$ . В работе Джасиджа [2218a] был впервые исследован чисто вращательный спектр JBr методом микроволновой спектроскопии. Анализ микроволнового спектра JBr, соответствующего вращательным переходам  $J = 4 \rightarrow 5$  и  $J = 5 \rightarrow 6$ , привел автора работы [2218a] к следующим результатам:  $B_e = 0,056113 \pm 0,000003$ ,  $\alpha_1 = (3,50 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$  для JBr<sup>79</sup>,  $B_e = 0,055255 \pm 0,000003$ ,  $\alpha_1 = (3,42 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$  для JBr<sup>81</sup> и  $r_e = 2,485\text{ \AA}$ .

Г. Поступательные составляющие термодинамических функций отрицательно заряженного одноатомного йода вычислялись по значениям  $A_{\Phi}$  и  $A_S$ , приведенным выше для одноатомного йода. Электронные составляющие равны нулю.

Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  обусловлены неточностью принятых в расчете физических постоянных и не превосходят  $0,005 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Расхождения между результатами расчета в первом и настоящем изданиях Справочника, так же как в случае Ж, обусловлены изменением принятых физических постоянных. Другие расчеты термодинамических функций  $J^-$  в литературе неизвестны.

Таблица 70

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $J_2$ , JO, JF, JCl, JBr

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_{\Phi}$    | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------|---------|
|          | град     | —              | —                    | —                    | град <sup>-1</sup> |                            | кал/моль·град |         |
| $J_2$    | 308,2    | 2,8350         | 0,3233               | 0,106                | 18,63537           | 4,556                      | 13,6546       | 20,6101 |
| JF       | 877,7    | 4,9180         | 0,6278               | 0,402                | 2,49329            | 4,204                      | 9,3858        | 16,3413 |
| JO       | 980,49   | 6,2952         | 0,7954               | 0,649                | 2,05078            | 4,357                      | 11,6904       | 18,6459 |
| JCl      | 549,85   | 3,7942         | 0,4679               | 0,222                | 6,16694            | 4,323                      | 11,5039       | 18,4594 |
| JBr      | 384,7    | 2,8796         | 0,3411               | 0,117                | 12,40541           | 4,384                      | 13,6144       | 20,5699 |

$J_2$ . Термодинамические функции газообразного двухатомного йода, приведенные в табл. 69 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Величины  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по  $J$  [соотношения (II.137) и (II.138)] на основании молекулярных постоянных  $J_2$ , приведенных в табл. 69. Значения постоянных  $C_{\Phi}$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным  $J_2$ , приведены в табл. 70. Составляющие возбужденных электронных состояний молекулы  $J_2$  вычислялись по соотношениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных молекул газа в основном и возбужденном состояниях. Отдельные компоненты состояния  ${}^3\Pi_u$  рассматривались как одно состояние со статистическим весом 6 и энергией возбуждения, равной полусумме энергий возбуждения состояний  ${}^3\Pi_{0+}$  и  ${}^3\Pi_{1u}$ . Другие возбужденные состояния  $J_2$  (см. табл. 69) в расчете не учитывались.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций двухатомного йода при низких температурах обусловлены неточностью принятых значений молекулярных и физических постоянных и не превышают  $0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . При высоких температурах они быстро возрастают в основном из-за невозможности достаточно точного учета составляющих возбужденных электронных состояний молекулы  $J_2$  вследствие отсутствия необходимых данных. Погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , приведенных в табл. 69 (II), оцениваются в  $0,01$ ,  $0,02$  и  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  соответственно.

Термодинамические функции двухатомного йода ранее вычисляли Мерфи [3007] ( $\Phi_T^*$  до  $1500^\circ \text{ K}$ ) по методу Касселя, Цейзе [4377] ( $\Phi_T^*$  до  $2000^\circ \text{ K}$ ) в приближении гармонический осциллятор — жесткий ротатор, Бруэр [1093] ( $S_T^*$  и  $H_T^* - H_0^*$  до  $2000^\circ \text{ K}$ ), Эванс и др. [1514] (до  $3000^\circ \text{ K}$ ) по методу Майера и Гепперт-Майер. Расхождения результатов расчетов [4377, 3007, 1093] и значений, приведенных в табл. 69 (II), при низких температурах не превосходят  $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и могут быть объяснены различием принятых значений молекулярных и физических постоянных, при высоких температурах они достигают  $0,06 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и обусловлены в основном различием методов расчета, принятых в указанных работах и в Справочнике. Цейзе в книге [4384] приводит результаты расчетов, выполненных им ранее [4377]. Бруэр [1093] приводит значения  $\Phi_T^*$ , вычисленные Мерфи [3007] и Цейзе [4377]. В справочниках [3680, 3894] и в работе Шерли и Джиока [3709]

приводятся данные Эванса и др. [1514]. Келли [2363] приводит значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $1500^\circ$  и уравнение для теплоемкости  $J_2$ .

Расхождения в результатах расчета термодинамических функций в первом и настоящем изданиях Справочника при низких температурах не превосходят  $0,01$  кал/моль·град. При высоких температурах эти расхождения достигают  $0,2$  и  $0,8$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  соответственно из-за пренебрежения в первом издании Справочника необходимостью ограничения суммирования по  $J$ .

**Ю.** Термодинамические функции газообразной одноокиси йода Ю, приведенные в табл. 70 (II), были вычислены по уравнениям (II.161), (II.162) на основании принятых в табл. 69 значений молекулярных постоянных. Величины  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137), (II.138)] без введения поправок, учитывающих ограничение суммирования по  $J$ . Значения величин  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным Ю, приведены в табл. 70. Поскольку молекула Ю имеет основное электронное состояние  $^2\Pi$ , в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 4$ . Более точный учет мультиплетности  $X^2\Pi$ -состояния Ю был невозможен ввиду того, что постоянная связи этого состояния не определялась. Поэтому  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  в уравнениях (II.161) и (II.162) приняты равными нулю. Составляющие возбужденного состояния  $A^2\Pi$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  вычислялись по соотношениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных Ю в основном и возбужденном электронных состояниях.

Погрешности вычисленных термодинамических функций Ю имеют величины порядка  $0,7$ ,  $0,2$  и  $0,2$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  при  $298,15$ ,  $3000$  и  $6000^\circ$  К соответственно. При низких температурах эти погрешности обусловлены приближенным учетом мультиплетности основного электронного состояния Ю, а при температурах выше  $2000$ — $3000^\circ$  К — недостаточной точностью известных постоянных Ю и отсутствием данных о других возбужденных состояниях этой молекулы.

Термодинамические функции Ю публикуются впервые.

**ЖФ.** Термодинамические функции газообразного однофтористого йода, приведенные в табл. 74 (II), были вычислены по уравнениям (II.161), (II.162) на основании молекулярных постоянных ЖФ, принятых в табл. 69. Величины  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по вращательному квантовому числу [соотношения (II.137) и (II.138)]. Составляющие возбужденных электронных состояний молекулы ЖФ вычислялись по соотношениям (II.120) и (II.121) со статистическим весом электронного состояния  $^3\Pi$ , принятым равным 6, и с энергией этого состояния, принятой равной энергии возбуждения состояния  $^3\Pi_{0+}$ .

Значения величин  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым постоянным ЖФ, приведены в табл. 70.

Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при  $298,15$ ,  $3000$  и  $6000^\circ$  К составляют  $0,05$ ,  $0,1$  и  $0,2$  кал/моль·град соответственно. Эти погрешности обусловлены при низких температурах неточностью принятых значений молекулярных постоянных ЖФ, в особенности колебательных постоянных и постоянных  $B_0$  и  $\alpha_1$ , а при высоких температурах — приближенным учетом возбужденных электронных состояний.

Ранее термодинамические функции однофтористого йода по методу Майера и Гепперт-Майер вычисляли Эванс и др. [1514] (до  $1500^\circ$  К) и Кол и Элверум [1148] (до  $2000^\circ$  К). Расхождения между результатами расчета [1514] и значениями, приведенными в табл. 74 (II), не превышают  $0,02$  кал/моль·град и обусловлены различием принятых физических и молекулярных постоянных. Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$ , вычисленными в работе [1148], и данными таблицы 74 (II), существенно больше; они достигают  $0,3$  кал/моль·град, из-за того, что в работе [1148] были допущены ошибки в расчете. В справочнике [3680] и в книге [424] приводятся результаты вычислений Эванса и др. [514].

**JSI.** Термодинамические функции газообразного однохлористого йода, приведенные в табл. 75 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Величины  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по  $J$  и с использованием молекулярных постоянных JSI, приведенных в табл. 69. Величины  $C_{\Phi}$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициенты в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных JSI, приведены в табл. 70. Составляющие возбужденных электронных состояний вычислялись по соотношениям (II.120), (II.121) со статистическим весом электронного состояния  $^3\Pi$ , принятым равным 6, и с энергией возбуждения этого состояния, принятой равной полусумме энергий состояний  $^3\Pi_{0+}$  и  $^3\Pi_1$ . Электронные состояния  $B'0^+$  и  $^1\Sigma^+$  молекулы JSI в расчете термодинамических функций однохлористого йода не учитывались. Основные погрешности вычисленных термодинамических функций JSI обусловлены при низких температурах неточностью физических постоянных, при высоких температурах — неточностью принятых значений колебательных постоянных JSI в состоянии  $X^1\Sigma^+$  и приближенным учетом возбужденных электронных состояний этой молекулы. Они составляют 0,01, 0,03 и 0,2 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и 6000° К соответственно.

Термодинамические функции однохлористого йода ранее вычисляли Эванс и др. [1514] (до 1500° К) и Кол и Элверум [1148] (до 2000° К) по методу Майера и Гепперт-Майер. Расхождения между результатами расчетов [1514, 1148] и значениями, приведенными в табл. 75 (II), составляют около 0,04 и около 0,01 кал/моль·град, соответственно, и объясняются различием принятых значений молекулярных постоянных. В справочнике [3680] и в книге [424] приводятся термодинамические функции JSI по работе [1514]. В работе [2364] Келли приводит результаты калориметрических определений  $S_{298,16}^\circ$  (JSI), которые удовлетворительно согласуются со значением, приведенным в табл. 75 (II). В сводке [2363] Келли приводит значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  (до 2000° К), а также уравнение для теплоемкости JSI.

**JBг.** Термодинамические функции газообразного однобромистого йода, приведенные в табл. 76 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес с учетом поправок на ограничение суммирования по  $J$  [соотношения (II.137) и (II.138)] и с использованием молекулярных постоянных приведенных в табл. 69. Величины  $C_{\Phi}$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных JBг, приведены в табл. 70. Составляющие возбужденного электронного состояния  $^3\Pi$  вычислялись по соотношениям (II.120), (II.121) со статистическим весом, принятым равным 6, и с энергией возбуждения, принятой равной полусумме энергий состояний  $^3\Pi_{0+}$  и  $^3\Pi_1$ .

Состояния  $B'0^+$  и  $^1\Sigma^+$ , так же как другие состояния с энергиями свыше  $35\ 000\ \text{см}^{-1}$  (см. табл. 69), в расчете не учитывались. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К имеют величины порядка 0,02; 0,04 и 0,2 кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции однобромистого йода ранее вычисляли Эванс и др. [1514] (до 1500° К), Кол и Элверум [1148] (до 2000° К) по методу Майера и Гепперт-Майер и Цейзе [4379] (до 2000° К) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расхождения между результатами расчета [1514] и значениями, приведенными в табл. 76 (II), не превышают 0,02 кал/моль·град и обусловлены различием молекулярных постоянных JBг, принятых в работе [1514] и в настоящем Справочнике. Расхождения между результатами расчетов [1148, 4379] и соответствующими значениями, приведенными в табл. 76 (II), существенно больше (до 0,1 кал/моль·град), из-за того, что в работе [1148] принято ошибочное значение вращательной постоянной JBг, которое сильно отличается от приведенного в табл. 69, а в работе [4379] используется неточный метод расчета. Цейзе [4384] приводит результаты расчета [4379]; в справочнике [3680] и в книге [424] приведены результаты работы [1514], в сводках Келли [2364, 2360] — результаты калориметрических определений  $S_{298,16}^\circ$ , выполненных другими авторами; в сводке [2363] Келли приводит значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до 2000° К и уравнение для теплоемкости JBг.

#### § 44. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием йода является  $J_2$  (крист.).

$J$  (газ). Теплота образования одноатомного газообразного йода

$$\Delta H^{\circ}f_0(J, \text{газ}) = 25,587 \pm 0,030 \text{ ккал/г-атом}$$

рассчитана на основании принятых в настоящем Справочнике энергии диссоциации и теплоты образования  $J_2$  (газ) (см. ниже).

$J^-$  (газ). Обзор работ по определению сродства атома йода к электрону, выполненных до 1953 г., приведен в работе Притчарда [3330]. Притчард рекомендует значение  $A(J) = -74,6 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом}$ . Такое же значение рекомендуется в обзоре Бучельниковой [116]. В работах Бакулиной и Ионова [83, 84] были измерены разности между величинами сродства к электрону атомов всех галогенов (см. стр. 244). Используя данные [83, 84] и принятое в Справочнике значение  $A(Br)$ , можно найти  $A(J) = -74,8 \text{ ккал/г-атом}$ , что согласуется с рекомендацией Притчарда. Близкое значение  $A(J) = -73,3 \pm 1,7 \text{ ккал/г-атом}$  было вычислено из данных Бэйли [623], который измерил величину  $A(Br) - A(J)$ , при ионизации  $JBr$  на раскаленной вольфрамовой нити <sup>1</sup>.

В настоящем Справочнике принимается

$$A(J) = -74,6 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом},$$

чему соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(J^-, \text{газ}) = -49,013 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом}.$$

$J_2$  (крист.). Теплоемкость кристаллического йода при температурах от 10 до 300°K измеряли Нернст, Корейф и Линдеман [3044], Нернст [3041, 3042], Гюнтер [1889] и Ланге [2558]. Фредерик и Гильдебранд [1602] измерили теплоемкость кристаллического йода в интервале 325—386,8°K. В работе Броунштейна, Юдина и Луковского [108] на основании анализа и обработки результатов перечисленных исследований приводится таблица термодинамических функций кристаллического йода, согласно которой <sup>2</sup>

$$H_{293,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3105 \text{ кал/моль},$$

$$H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3171 \text{ кал/моль}.$$

Погрешность этих значений, принятых в настоящем Справочнике, составляет  $\pm 20 \text{ кал/моль}$ .

$J_2$  (газ). Результаты измерений давления паров йода в работах [3365, 694, 695, 911, 1912, 1746] были рассмотрены Броунштейном, Юдиным и Луковским [108]. Было показано, что наиболее точны данные Джиллеспи и Фрейзера [1746], полученные при низких температурах. Измерения других авторов были выполнены при более высоких температурах и поэтому менее надежны <sup>3</sup>. В Справочнике принимается значение теплоты сублимации йода

$$\Delta H_{s_0}(J_2, \text{крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(J_2, \text{газ}) = 15,608 \pm 0,050 \text{ ккал/моль},$$

рекомендованное в работе [108] на основании экспериментальных данных Джиллеспи и Фрейзера [1746] <sup>4</sup>.

Наиболее точное значение энергии диссоциации молекулы  $J_2$  было найдено по границе полосатого и непрерывного спектров поглощения, соответствующих переходу  $B^3\Pi_{0u}^+ - X^1\Sigma$ .

<sup>1</sup> В работе [2954a], опубликованной после подготовки материалов этой главы, найдено  $A(J) = -72,2 \pm \pm 2,8 \text{ ккал/г-атом}\cdot\text{град}$ .

<sup>2</sup> После написания этой главы стала известна работа Шерли и Джиока [3709] по измерению теплоемкости кристаллического йода от 13 до 327° K, согласно которой  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3154 \text{ кал/моль}$ .

<sup>3</sup> При высоких температурах происходит заметная диссоциация паров йода, которую авторы работ [3365, 694, 695, 911, 1912] не учитывали.

<sup>4</sup> Шерли и Джиок [3709] на основании результатов исследований Бакстера, Хикки и Холмса [695] и Бакстера и Гроса [694] рекомендуют значение  $\Delta H^{\circ}f_0(J_2, \text{газ}) = 15,658 \text{ ккал/моль}$ .

Герцберг [2020] и Гейдон [141] на основании данных Куна [2498] принимают для энергии диссоциационного предела состояния  $B^3\Pi_{0+}$  (коррелирующего с состояниями атомов йода  $J(^2P_{3/2}) + J(^2P_{1/2})$ ) значение  $20\,037\text{ см}^{-1}$ , откуда энергия диссоциации  $J_2$  в состоянии  $X^1\Sigma$  равна  $20\,037\text{ см}^{-1} - 7598\text{ см}^{-1} = 12\,439\text{ см}^{-1}$ . Это значение хорошо согласуется со значением  $12\,445\text{ см}^{-1}$ , найденным Брауном [992] по границе схождения системы полос  $A^3\Pi_{1u} - X^1\Sigma$ . В настоящем Справочнике, так же как в монографиях Герцберга и Гейдона, для энергии диссоциации молекулы  $J_2$  принимается значение, вычисленное по данным Куна:

$$D_0(J_2) = 35,566 \pm 0,030 \text{ ккал/моль.}$$

**JO(газ).** Энергию диссоциации JO определили Колман, Гейдон и Вайдья [1154] на основании линейной экстраполяции энергий 12 нижних колебательных уровней основного состояния:  $D_0(JO) = 44 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ .

Дьюри и Рамзи [1428] линейной экстраполяцией первых четырех колебательных уровней возбужденного состояния  $A^2\Pi$  нашли, что  $D'_0 = 10\,200\text{ см}^{-1}$ . Так как для ClO и BrO энергии диссоциации в состояниях  $A^2\Pi$  примерно на 10% ниже, чем значения, полученные линейной экстраполяцией нескольких первых уровней, Дьюри и Рамзи приняли  $D'_0(JO) = 9200\text{ см}^{-1}$ . Учитывая энергию возбуждения этого состояния, равную  $21\,476\text{ см}^{-1}$ , и предполагая, что молекула JO в состоянии  $A^2\Pi$  диссоциирует на атомы  $J(^2P_{3/2}) + O(^1D)$ , Дьюри и Рамзи получили для энергии диссоциации JO величину  $D_0 = 14\,800 \pm 1800\text{ см}^{-1}$ , или  $42 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ <sup>1</sup>. Отдавая предпочтение величине, полученной экстраполяцией колебательных уровней основного состояния, в настоящем Справочнике принимается значение<sup>2</sup>

$$D_0(JO) = 44 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

которому соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(JO, \text{газ}) = 40,574 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

**JF(газ).** Дьюри и Гейдон [1426] короткой графической экстраполяцией 11 нижних уровней возбужденного состояния  $B^3\Pi_{0+}$  нашли энергию диссоциации JF в этом состоянии:  $D'_0 = 4615 \pm 300\text{ см}^{-1}$ . Диссоциационный предел состояния  $B^3\Pi_{0+}$ , расположенный на  $23\,570 \pm 300\text{ см}^{-1}$  выше нижнего уровня  $X^1\Sigma$ -состояния JF, так же как у молекул других двухатомных интергаллоидных соединений, соответствует диссоциации на один возбужденный и один невозбужденный атом. В зависимости от того, с какими состояниями атомов J и F коррелирует  $B^3\Pi_{0+}$ -состояние JF, энергия диссоциации этой молекулы в основном состоянии равна  $23\,166 \pm 300\text{ см}^{-1}$  ( $JF(B^3\Pi_{0+}) \rightarrow F(^2P_{1/2}) + J(^2P_{3/2})$ ) или  $15\,978 \pm 300\text{ см}^{-1}$  ( $JF(B^3\Pi_{0+}) \rightarrow F(^2P_{3/2}) + J(^2P_{1/2})$ ). Дьюри и Гейдон [1426] на основании средних значений энергий связи J—F в молекулах  $JF_5$  и  $JF_7$  приняли более низкое значение. Выводы Дьюри и Гейдона были подвергнуты критике Слуцким и Бауэром [3767] и Эвансом, Мансоном и Уагманом [1514]. Однако доводы этих авторов также не являются бесспорными. Обоснованный выбор одного из двух возможных значений  $D_0(JF)$  в настоящее время, видимо, не может быть сделан. Сравнение с другими интергаллоидными соединениями, так же как и в случае ClF (см. стр. 266), не может служить для обоснования такого выбора.

В Справочнике принимается значение энергии диссоциации, равное  $23\,166 \pm 300\text{ см}^{-1}$ , или

$$D_0(JF) = 66,2 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> Предположение о том, что молекула JO в состоянии  $A^2\Pi$  диссоциирует на атомы  $J(^2P_{1/2}) + O(^1D)$ , несправедливо, поскольку оно приводит к значению  $D''_0(JO) = 7\,200\text{ см}^{-1}$ , в то время как в работе [1154] наблюдался уровень  $v'' = 12$  с энергией  $7\,477\text{ см}^{-1}$ .

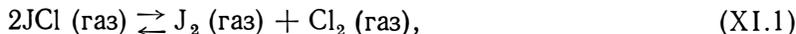
<sup>2</sup> В 1961 г. была опубликована работа Филлипа и Сагдена [3236а] по спектроскопическому изучению фотометрическим методом пламен водородо-кислородо-азотных смесей с малыми добавками йода. Этими авторами были проведены измерения интенсивности полосы 0—4 молекулы JO, на основании которых определена температурная зависимость константы равновесия реакции диссоциации JO на атомы. Отсюда они вычислили  $D_0(JO) = 57 \pm 6 \text{ ккал/моль}$ , т. е. получили, что значение  $D_0(JO)$  выше, чем  $D_0(BrO)$  (см. табл. 67). Найденное в работе [3236а] значение  $D_0(JO)$ , по-видимому, завышено.

Погрешность принятого значения  $D_0(\text{JF})$  включает погрешность определения энергии диссоциационного предела JF в состоянии  $B^3\Pi_{0+}$ , обусловленную экстраполяцией колебательных уровней, но не включает погрешность, возникающую вследствие неопределенности электронных состояний продуктов диссоциации JF.

Принятому значению энергии диссоциации соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{JF, газ}) = -22,113 \pm 1,3 \text{ ккал/моль.}$$

**JCl (газ).** В работах Гибсона с сотрудниками [1726, 996] были определены пределы схождения полос JCl в системах  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma$ ,  $B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma$  и  $B'0+ - X^1\Sigma$ . В работе [1726] было найдено, что диссоциационный предел молекулы JCl в состоянии  $A^3\Pi_1$  равен  $17410 \pm \pm 30 \text{ см}^{-1}$  и ему соответствуют невозбужденные продукты диссоциации  $J(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ . В согласии с этим результатом в работе [996] было найдено, что диссоциационный предел JCl в состояниях  $B^3\Pi_{0+}$  и  $B'0+$  равен  $18260 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  и ему соответствуют  $J(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{1/2})$ . Эти данные были использованы Гейдоном [1668] для расчета энергии диссоциации JCl; им соответствует  $D_0(\text{JCl}) = 49,78 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ . Эта величина находится в согласии с результатами измерений константы равновесия реакции



полученными Мак-Моррисом и Йостом [2723].

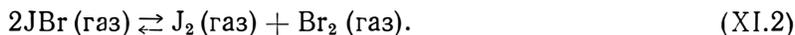
В дальнейшем были проведены прецизионные определения диссоциационного предела молекулы JCl в состоянии  $A^3\Pi_1$  в работах [1443a] и [2152a]. Эбельхарт, Ченг и Реннер [1443a] исследовали магнитное вращение в спектре  $\text{JCl}^{35}$ , соответствующем переходу  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma$ . Они проследили уровни колебательной энергии молекулы  $\text{JCl}^{35}$  в состоянии  $A^3\Pi_1$  до  $v' = 28$  и наблюдали исчезновение спектра магнитного вращення при  $17\,357 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ , отождествленное ими с пределом схождения полос в системе  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma$ . Хультин, Ерлсетер и Коффман [2152a] исследовали систему полос  $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma$  при высоком разрешении вплоть до  $v' = 35$ , когда происходит обрыв системы уровней колебательной энергии JCl в состоянии  $A^3\Pi_1$ , и обнаружили новую систему уровней колебательной энергии JCl вблизи от диссоциационного предела состояния  $A^3\Pi_1$ , расположенную над ранее известной системой уровней, обрывающейся при  $v' = 35$ . Эту новую систему уровней колебательной энергии они обозначили через  $X_1, X_2, X_3, \dots$ . В работе [2152a] наблюдались уровни  $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$  и найдено, что наблюдавшееся в работе [1443a] исчезновение спектра магнитного вращення при  $17\,357 \text{ см}^{-1}$  соответствует уровню  $X_3$ . Из предела сходимости прогрессии X-уровней Хультин, Ерлсетер и Коффман определили диссоциационный предел молекулы  $\text{JCl}^{35}$  в состоянии  $A^3\Pi_1$  равным  $17\,366,0 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует <sup>1</sup>

$$D_0(\text{JCl}) = 49,654 \pm 0,001 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение  $D_0(\text{JCl})$  принято в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{JCl, газ}) = 4,483 \pm 0,030 \text{ ккал/моль.}$$

**JBr (газ).** Мюллер [2969], Боденштейн и Шмидт [856], Мак-Моррис и Йост [2723] исследовали равновесие реакции



Значения констант равновесия и вычисленные на их основании значения тепловых эффектов реакции (XI. 2) и теплоты образования JBr, полученные разными авторами, приводятся в табл. 71.

<sup>1</sup> В работе [2152a] отмечается, что предел схождения соответствующих полос  $\text{JCl}^{37}$  должен быть сдвинут на  $4,098 \text{ см}^{-1}$ , ввиду чего  $D_0(\text{JCl}^{37}) = 17\,370 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 71

Тепловые эффекты реакции (XI.2) и теплоты образования JBr, вычисленные по результатам измерений константы равновесия

| Авторы                                | $T, ^\circ K$ | $K_p$  | $\Delta H_0^\circ$<br>кал/моль | $\Delta H^\circ f_0$ (JBr),<br>кал/моль |
|---------------------------------------|---------------|--------|--------------------------------|---|
| Мюллер [2969] . . . . .               | 578           | 0,0130 | 3393                           | 11 568                                  |
| Боденштейн и Шмидт<br>[856] . . . . . | 1495          | 0,093  | 2939                           | 11 795                                  |
| Мак-Моррис и Йост<br>[2723] . . . . . | 388,2         | 0,0016 | 3894                           | 11 318                                  |
| » »                                   | 424,4         | 0,0021 | 4028                           | 11 252                                  |
| » »                                   | 449,2         | 0,0025 | 4108                           | 11 211                                  |

Блэр и Йост [838] определили теплоту взаимодействия  $J_2$  и  $Br_2$  в жидком  $CCl_4$  и теплоту растворения компонентов реакции в  $CCl_4$ . Расчет по данным Блэра и Йоста показывает, что теплота образования JBr (газ) при  $0^\circ K$  равна 11 986 кал/моль.

Йост, Андерсон и Скуг [4360] на основании данных Блэра и Йоста [838] и результатов собственных измерений парциальных давлений паров компонентов реакции (XI.2) над раствором в  $CCl_4$  определили значение свободной энергии образования JBr из газообразных  $J_2$  и  $Br_2$  ( $\Delta G_{298,15}^\circ = -1790$  кал/моль), которому соответствует значение  $\Delta H^\circ f_0 = 11,85$  ккал/моль.

Таблица 72

Принятые значения (в кал/моль) термодимических величин йода и его соединений

| Вещество       | Состояние | $D_0$               | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|----------------|-----------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| J              | Газ       | —                   | 25 587               | 25 491                      | 25 483                      | 1 456                          | 1481                           |
| J <sup>-</sup> | »         | 74 600 <sup>a</sup> | -49 013              | -50 566                     | -50 599                     | 1 456                          | 1481                           |
| $J_2$          | Крист.    | —                   | 0                    | 0                           | 0                           | 3 105                          | 3171                           |
| $J_2$          | Газ       | 35 566              | 15 608               | 14 877                      | 14 855                      | 2 374                          | 2418                           |
| JO             | »         | 44 000              | 40 574               | 40 116                      | 40 104                      | 2 114                          | 2153                           |
| JF             | »         | 66 200              | -22 113              | -22 568                     | -22 580                     | 2 134                          | 2174                           |
| JCl            | »         | 49 654              | 4 483                | 4 095                       | 4 085                       | 2 241                          | 2284                           |
| JBr            | »         | 41 917              | 11 848               | 9 738                       | 9 702                       | 2 326                          | 2369                           |

<sup>a</sup> Приводится значение энергии отрыва электрона от иона J<sup>-</sup>.

Браун [995] в результате исследования спектра поглощения JBr определил с высокой точностью предел схождения полос системы  $A^3\Pi - X^1\Sigma$  равным  $14\,660 \pm 5$  см<sup>-1</sup>. Соответствующая этому значению энергия диссоциации JBr, равная

$$D_0(\text{JBr}) = 41,917 \pm 0,015 \text{ ккал/моль},$$

принимается в настоящем Справочнике <sup>1</sup>. Ей соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{JBr, газ}) = 11,848 \pm 0,040 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты термодимических измерений и измерений констант равновесия реакции (XI.2) приводят к близким значениям.

<sup>1</sup> Эбельхарт, Ченг и Реннер [1443a] на основании исследования спектра магнитного вращения JBr, соответствующего переходам  $A^3\Pi_1 - X^1\Sigma$ , нашли, что предел схождения полос равен  $14\,656$  см<sup>-1</sup>.

СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА И ЕГО ИЗОТОПОВ  
С ГАЛОГЕНАМИ

(HF, DF, TF, HCl, DCl, TCl, HBr, DBr, TBr, HJ, DJ, TJ)

В настоящей главе рассмотрены соединения фтора, хлора, брома и йода с водородом, дейтерием и тритием. Поскольку различие термодинамических свойств соединений протия и природной изотопной смеси водорода незначительно, соединения протия с галогенами в Справочнике не рассматриваются.

Помимо простейшей молекулы HF, в парах фтороводорода существуют ассоциированные молекулы (HF)<sub>2</sub>, (HF)<sub>3</sub>, (HF)<sub>4</sub> и т. д., стабильные при больших давлениях и сравнительно низких температурах (см. [356]). При термодинамических расчетах процессов, протекающих при температурах выше 100°C, ассоциация молекул может не учитываться (за исключением случаев, когда давление паров HF значительно выше 1 атм). В парах соединений водорода с хлором, бромом и йодом ассоциированные молекулы отсутствуют.

Стабильность галоидоводородных соединений резко падает от фтора к йоду. Если HF является одним из наиболее прочных соединений фтора и не диссоциирует даже при очень высоких температурах, то HJ заметно диссоциирует уже при температурах 200—300°C.

В первом издании Справочника рассматривались только HF, DF, TF, HCl, HBr, HJ. В настоящем издании термодинамические функции этих соединений не пересчитывались, поскольку достигнутые за время после выхода первого издания уточнения постоянных молекул этих газов незначительно влияют на их термодинамические функции.

Приведенные в настоящем Справочнике данные позволяют достаточно точно вычислять состав и термодинамические свойства систем водорода (и его изотопов) со фтором, хлором, бромом и йодом.

## § 45. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Сведения о молекулярных постоянных двухатомных соединений водорода и его изотопов с галогенами основаны главным образом на исследованиях их инфракрасных спектров поглощения, в которых наблюдались полосы, соответствующие переходам между первыми четырьмя колебательными состояниями. Изучены также чисто вращательные спектры (инфракрасные и микроволновые) молекул некоторых галоидоводородов. Электронные спектры галоидоводородов изучены мало.

Основным электронным состоянием молекул галоидоводородов является состояние <sup>1</sup>Σ. Из правил корреляции Вигнера — Витмера следует, что первыми возбужденными электронными состояниями галоидоводородов должны быть состояния <sup>1</sup>Π и <sup>3</sup>Π (см. [151], стр. 250). В исследованных спектрах переходы, связанные с состоянием <sup>3</sup>Π, не наблюдались; по-видимому, это состояние является нестабильным <sup>1</sup>. Найденные экспериментально стабильные возбужденные электронные состояния молекул галоидоводородов [3322] имеют энергии возбуждения, превышающие 55 000 см<sup>-1</sup>, поэтому они не рассматриваются в настоящем Справочнике.

При определении молекулярных постоянных изотопных разновидностей галоидоводородов авторами оригинальных работ и настоящего Справочника широко использовались со-

<sup>1</sup> Переходам A<sup>1</sup>Π — X<sup>1</sup>Σ соответствуют наблюдавшиеся в работах [3573, 4113, 1796, 679] непрерывные спектры HF, HCl, HBr, HJ, расположенные в области 27 000—70 000 см<sup>-1</sup>.

отношения (1.43), связывающие постоянные различных изотопных модификаций двухатомных молекул.

Следует отметить, что значения постоянных молекул галоидоводородов, в том числе полученные по соотношениям (1.43), хорошо описывают энергии нижних колебательных и вращательных состояний этих молекул. Однако точность аппроксимации этими постоянными высокими колебательных и вращательных уровней основных электронных состояний молекул галоидоводородов, за исключением HF, по-видимому, невысока.

**HF.** Исследован инфракрасный спектр газообразного HF в области 364—1500  $\text{см}^{-1}$  и ультрафиолетовый спектр, соответствующий переходам с уровней возбужденного электронного состояния  $V^1\Sigma^+$  на уровни основного электронного состояния  $X^1\Sigma^+$ .

Молекулярные постоянные HF в основном электронном состоянии определяли в результате исследований колебательно-вращательного спектра Керкпатрик и Салант [2409], Талли, Кейлор и Нильсен [3919], Ноде и Ферлегер [3033], Бенедикт, Буллок, Силверман и Гросс [723], Кейперс, Смит и Нильсен [2499] и на основании исследований колебательно-вращательного и электронного спектров — Джонс и Барроу [2258]. Вращательные постоянные HF были определены также на основании исследования чисто вращательного инфракрасного спектра этой молекулы в работе Смита и Нильсена [3775].

Керкпатрик и Салант [2409] вычислили колебательные и вращательные постоянные HF на основании выполненного ими анализа полос 3—0 и 4—0, а также результатов измерений полосы 1—0 в работе Аймса [2169] (см. табл. 73). Колебательные постоянные HF, вычисленные Керкпатриком и Салантом [2409], были приняты в первом издании монографии Герцберга [151] и в справочнике [649]. Значения вращательных постоянных, приведенные в книге [151], были заново вычислены Герцбергом по данным работы [2409] (см. табл. 73), тогда как в справочнике [649] были приняты значения, найденные в более позднем исследовании колебательно-вращательного спектра [3919].

Таблица 73

Значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных HF в состоянии  $X^1\Sigma$  по данным разных авторов

| Постоянная     | Керкпатрик и Салант [2409], 1935 г. | Ноде и Ферлегер [3033], 1950 г. | Талли, Кейлор, Нильсен [3919], 1950 г. | Бенедикт, Буллок, Силверман, Гросс [723], 1953 г. | Кейперс, Смит и Нильсен [2499], 1956 г. | Джонс и Барроу [2258], 1959 г. |
|----------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|---|--------------------------------|
| $\omega_e$     | 4141,305                            | 4143,01                         | 4138,522                               | —   | 4137,253                                | 4139,031                       |
| $\omega_e x_e$ | 90,866                              | 91,69                           | 90,069                                 | —   | 88,726                                  | 90,43924                       |
| $\omega_e y_e$ | 0,921                               | 1,03                            | 0,980                                  | —   | 0,5334                                  | 1,177722                       |
| $\omega_e z_e$ | —                                   | —                               | 0,025                                  | —   | —0,0211                                 | 0,0722748 <sup>а</sup>         |
| $B_e$          | 20,920 <sup>б</sup>                 | 20,9093                         | 20,939                                 | 20,945  | 20,9456                                 | 20,9486                        |
| $\alpha_1$     | 0,7523 <sup>б</sup>                 | 0,7482                          | 0,7705                                 | 0,751   | 0,7888                                  | 0,797107                       |
| $\alpha_2$     | —                                   | —                               | 0,005                                  | —   | 0,00873                                 | 0,0140235 <sup>в</sup>         |
| $D_e$          | 0,00215                             | 0,00108                         | 0,0022 <sup>г</sup>                    | 0,00242 <sup>г</sup>                              | 0,00213                                 | 0,002151                       |
| $\beta_1$      | 0,000256                            | 0,0002                          | —                                      | —   | 0,000038                                | 0,0000587 <sup>д</sup>         |
| $H_0$          | —                                   | —                               | —                                      | —   | $1,76 \cdot 10^{-7}$                    | —                              |

<sup>а</sup>  $\omega_e t_e = 4,32161 \cdot 10^{-3}$ ,  $\omega_e s_e = 1,41709 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>б</sup> Согласно расчетам Герцберга [151], по данным [2409] с учетом постоянной  $\alpha_2$ :  $B_e = 20,967$ ,  $\alpha_1 = 0,879 \text{ см}^{-1}$  (значение постоянной  $\alpha_2$  в монографии [151] не приводится).

<sup>в</sup>  $\alpha_3 = 1,181565 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_4 = 1,0093 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_5 = 4,14067 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup> Приведено значение  $D_0$ .

<sup>д</sup>  $\beta_2 = -1,4427 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta_3 = -3,2655 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ .

В 1950 г. были опубликованы результаты новых исследований колебательно-вращательного спектра HF [3033, 3919], выполненных для уточнения колебательных и вращательных постоянных. Ноде и Ферлегер [3033] получили полосы 2—0, 3—0 и 4—0 с разрешенной вращательной структурой в первом и втором порядках дифракционной решетки с дисперсией 2,6 и 1,3 Å/мм, соответственно. Результаты этих измерений совместно с результатами измерений Аймса [2169] полосы 1—0 были использованы авторами работы [3033] для вычисления молекулярных постоянных HF (см. табл. 73). Талли, Кейлор и Нильсен [3919] на приборе с большой дисперсией разрешили вращательную структуру полос 1—0 и 2—0. Результаты анализа вращательной структуры этих полос, полученные в работе [3919], совместно с результатами анализа полос 3—0 и 4—0, полученными Керкпатриком и Салантом [2409], были использованы Талли, Кейлором и Нильсеном для вычисления колебательных и вращательных постоянных HF. Последние приводятся в табл. 73 и были приняты во втором издании монографии Герцберга [2020] и в первом издании настоящего Справочника. Значения молекулярных постоянных HF, найденные Талли, Кейлором и Нильсеном [3919], существенно точнее полученных ранее Ноде и Ферлегером [3033] и Керкпатриком и Салантом [2409], как это следует из сравнения значений молекулярных постоянных HF, найденных в работах [3319, 3033, 2409] и в работе Джонса и Барроу [2258], в которой были учтены результаты предшествующих исследований и новые данные о спектре HF, полученные Джонсом и Барроу (см. табл. 73).

В дальнейшем для уточнения значений молекулярных постоянных HF в состоянии  $X^1\Sigma$  были проведены исследования спектра испускания HF в пламени  $H_2 + F_2$  [723, 2755], спектра поглощения HF в далекой и ближней инфракрасной областях [3775, 2499] и ультрафиолетового спектра HF [2258].

Спектр испускания HF в пламени  $H_2 + F_2$  исследовали Бенедикт, Буллок, Силверман и Гросс [723] в области  $363\text{—}1180\text{ см}^{-1}$  и Манн, Болл и Мур [2755] в области  $960\text{—}1820\text{ см}^{-1}$ . В работе [723] наблюдались полосы HF, соответствующие  $v \leq 7$  и  $\Delta v = 1, 2, 3$  ( $J \leq 18$ ). Однако полученные в работе [723] данные позволили лишь уточнить значения вращательных постоянных (см. табл. 73). Манн, Болл и Мур в краткой заметке [2755] сообщили о проведенных ими на приборе с большой дисперсией измерениях полос HF, соответствующих  $v \leq 9$  и  $\Delta v = 3, 4, 5$  ( $J \leq 20$ ).

Кейперс, Смит и Нильсен [2499] исследовали вращательную структуру полос 1—0 и 2—0 в спектре поглощения HF в области  $400\text{—}770\text{ см}^{-1}$  и чисто вращательный спектр ( $10 \leq J \leq 15$ ) в области  $41\text{—}67\text{ см}^{-1}$  как в поглощении, так и в испускании. В работе [2499] на основании данных, полученных этими авторами и Керкпатриком и Салантом [2409] для полос 3—0 и 4—0, были вычислены колебательные и вращательные постоянные (см. табл. 73). Наиболее точные результаты в работе [2409] получены для вращательных постоянных. В частности, в работе [2409] были определены значения постоянных  $H_0$  и  $H_1$ , равные  $1,76 \cdot 10^{-7}$  и  $2,1 \cdot 10^{-7}\text{ см}^{-1}$  соответственно.

В ультрафиолетовом спектре HF Джонс и Барроу [2258] зарегистрировали около 1600 линий полос системы  $V^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ . Наблюдавшиеся в работе [2258] полосы соответствуют переходам на высокие колебательные уровни основного электронного состояния ( $9 \leq v'' \leq 19$ ). На основании анализа полос этой системы и полученных ранее в работах [2499, 2409, 2755]<sup>1</sup> результатов исследований колебательно-вращательного спектра HF, соответствующего переходам между низкими колебательными уровнями ( $v'' \leq 9$ ), Джонс и Барроу составили уравнение шестой степени относительно  $v$ , описывающее колебательные уровни молекулы HF в состоянии  $X^1\Sigma^+$  вплоть до диссоциационного предела. Джонс и Барроу провели также анализ вращательной структуры полос в ультрафиолетовом спектре HF и определили значения вращательных постоянных.

Найденные Джонсом и Барроу [2258] значения молекулярных постоянных HF в состоянии  $X^1\Sigma^+$  являются наиболее точными; они приведены в табл. 74<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Джонс и Барроу [2258] использовали также данные неопубликованного исследования инфракрасного спектра испускания HF, выполненного Манном с сотрудниками, о которых сообщалось в заметке [2755].

<sup>2</sup> В 1961 г. были опубликованы результаты исследования колебательно-вращательного спектра испускания HF в пламени  $H_2 + F_2$  [2761a], о котором ранее сообщалось в заметке [2755] и в работе Джонса и Барроу [2258]. В работе [2761a] на спектральной аппаратуре с высокой дисперсией была детально

**DF.** Инфракрасный спектр поглощения газообразного DF исследовали Талли, Кейлор и Нильсен [3919] в области  $2850\text{--}5900\text{ см}^{-1}$ . Авторами работы [3919] был проведен анализ вращательной структуры полос  $1\text{--}0$  и  $2\text{--}0$ , определены начала полос и вращательные постоянные DF. Колебательные постоянные DF в работе [3919] были вычислены на основании соотношений (I.43) по колебательным постоянным HF. Герцберг [2020] вычислил колебательные постоянные DF по началам полос  $1\text{--}0$  и  $2\text{--}0$ , а для вращательных постоянных принял значения, найденные в работе [3919]. Рекомендованные в монографии [2020] значения молекулярных постоянных DF ( $\omega_e = 2998,25$ ,  $\omega_e x_e = 45,71$ ,  $B_e = 11,007$ ,  $\alpha_1 = 0,2935$ ,  $D_e = 6,5 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ ) были приняты в первом издании Справочника.

Впоследствии Джонс и Барроу [2258] исследовали ультрафиолетовый спектр DF, в котором было зарегистрировано около 1900 линий 34 полос системы  $V^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ . Наблюдавшиеся в работе [2258] полосы соответствуют переходам на высокие колебательные уровни основного электронного состояния ( $15 \leq v'' \leq 24$ ). Используя результаты анализа вращательной структуры этих полос и результаты исследования инфракрасного спектра DF [3919], Джонс и Барроу вывели уравнения, описывающие весьма точно уровни колебательной и вращательной энергии DF вплоть до диссоциационного предела состояния  $X^1\Sigma^+$ . Значения колебательных и вращательных постоянных DF, полученные в работе [2258], находятся в прекрасном согласии со значениями, вычисленными по соотношениям (I.43) на основании соответствующих постоянных HF, определенных в той же работе.

Найденные Джонсом и Барроу [2258] значения молекулярных постоянных  $X^1\Sigma^+$ -состояния DF приведены в табл. 74.

**TF.** Спектр TF исследовали Джонс и Гольдблатт [2300]. Ими был получен спектр поглощения TF в области  $2400\text{--}4800\text{ см}^{-1}$ , проведен анализ вращательной структуры полос  $1\text{--}0$  и  $2\text{--}0$  и определены следующие значения молекулярных постоянных TF:  $\omega_e = 2508,5$ ,  $\omega_e x_e = 32,54$ ,  $B_e = 7,692$ ,  $\alpha_1 = 0,176$ ,  $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .

В настоящем издании Справочника для TF приняты значения молекулярных постоянных, вычисленные для первого издания по соотношениям (I.43) на основании молекулярных постоянных DF, рекомендованных в книге Герцберга [2020] (см. табл. 79). Эти значения постоянных TF незначительно отличаются от найденных в работе [2300].

**НСI.** Сводка результатов исследований спектров НСI, опубликованных до 1950 г., приводится в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649]. В последующие годы колебательно-вращательный спектр НСI исследовали Ноде и Ферлегер [3033], Миллс, Томпсон и Вильямс [2920] и Хейзлер и Баршевиц [1926], а чисто вращательный спектр НСI — Мак-Куббин [2696] и Ханслер и Отьен [1945]. Электронный спектр НСI исследовался в работах [3322, 4113, 3475, 1796, 2201].

Для основного электронного состояния  $X^1\Sigma$  молекулы  $\text{НСI}^{35}$  во втором издании книги Герцберга [2020] были рекомендованы значения колебательных постоянных, найденные Линдхолмом в 1939 г. [2618], и значения вращательных постоянных, найденные Герцбергом и Спинксом [2047]. Практически те же значения молекулярных постоянных  $\text{НСI}^{35}$ , основан-

---

изучена вращательная структура 23 полос HF, соответствующих  $v \leq 9$  и  $\Delta v = 1, 2, 3, 4, 5$ . Результаты анализа вращательной структуры этих полос позволили авторам работы [2761a] определить следующие значения постоянных в выражении Дангема (I.34) для колебательно-вращательных уровней энергии основного электронного состояния молекулы HF (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $Y_{10} = 4138,73 \pm 0,20$  ( $\omega_e = 4139,04$ );  $Y_{20} = -90,05 \pm 0,12$  ( $\cong -\omega_e x_e$ );  $Y_{30} = 0,932 \pm 0,030$  ( $\cong \omega_e y_e$ );  $Y_{40} = -(1,42 \pm 0,33) \cdot 10^{-2}$  ( $\cong \omega_e z_e$ );  $Y_{50} = -(5,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$  ( $\cong \omega_e t_e$ );  $Y_{01} = 20,9555 \pm 0,0015$  ( $B_e = 20,9560$ );  $Y_{11} = -0,7958 \pm 0,0007$  ( $\cong -\alpha_1$ );  $Y_{21} = (1,182 \pm 0,040) \cdot 10^{-2}$  ( $\cong \alpha_2$ );  $Y_{31} = -(3,11 \pm 0,73) \cdot 10^{-4}$  ( $\cong \alpha_3$ );  $Y_{41} = -(5,8 \pm 4,6) \cdot 10^{-6}$  ( $\cong \alpha_4$ );  $Y_{02} = -(2,153 \pm 0,006) \cdot 10^{-3}$  ( $\cong -D_e$ );  $Y_{12} = (6,23 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$  ( $\cong \beta_1$ );  $Y_{22} = -(2,06 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$  ( $\cong -\beta_2$ );  $Y_{03} = (1,68 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$  ( $\cong H_e$ );  $Y_{13} = -(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$  ( $\cong \gamma_1$ );  $Y_{04} = -(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$  ( $\cong L_e$ ). При помощи этой системы молекулярных постоянных с высокой точностью могут быть воспроизведены экспериментальные значения уровней колебательно-вращательной энергии HF, определенные в работе [2761a]. Для расчета уровней колебательно-вращательной энергии HF, соответствующих  $v \geq 13$ , авторы работы [2761a] рекомендуют использовать молекулярные постоянные HF, определенные Джонсом и Барроу (см. табл. 73). В промежуточной области  $v = 10, 11, 12$  авторы работы [2761a] рекомендуют принимать среднее значение уровней энергии от значений, рассчитанных по молекулярным постоянным HF, полученным в работах [2761a] и [2258].

Принятые значения молекулярных постоянных HF, HCl, HBr, HJ, их дейтеро- и тритийзамещенных в основных электронных состояниях

| Молекула          | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$        | $B_e$    | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_e \cdot 10^4$  | $\beta_1 \cdot 10^6$ | $r_e$    |
|-------------------|------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-------------------|----------------------|----------|
|                   | см <sup>-1</sup> |                       |          |                       |                   |                      | Å        |
| HF                | 4139,031         | 90,43924 <sup>a</sup> | 20,9486  | 79,7107 <sup>b</sup>  | 21,51             | 58,7 <sup>B</sup>    | 0,916834 |
| DF                | 3001,008         | 47,9689 <sup>Г</sup>  | 11,00375 | 30,362 <sup>Д</sup>   | 5,941             | 11,75 <sup>Е</sup>   | 0,917078 |
| TF                | 2507,87          | 31,98                 | 7,701    | 17,18                 | 3,2 <sup>Ж</sup>  | —                    | 0,917    |
| HCl <sup>35</sup> | 2989,74          | 52,05 <sup>З</sup>    | 10,5909  | 30,19                 | 5,30 <sup>Ж</sup> | —                    | 1,2747   |
| DCI <sup>35</sup> | 2144,77          | 26,92 <sup>И</sup>    | 5,44826  | 11,20                 | 1,37              | 0,6                  | 1,2744   |
| TCI <sup>35</sup> | 1775,86          | 18,36 <sup>К</sup>    | 3,7470   | 6,38                  | 0,77              | -8,4                 | 1,2746   |
| HBr <sup>79</sup> | 2649,00          | 45,11                 | 8,4690   | 23,13                 | 3,905             | 8                    | 1,414    |
| DBr <sup>79</sup> | 1885,33          | 22,73 <sup>Л</sup>    | 4,2902   | 8,39                  | 0,964             | 2,2                  | 1,4144   |
| TBr <sup>79</sup> | 1550,17          | 15,368 <sup>М</sup>   | 2,9004   | 4,66                  | 0,441             | 0,83                 | 1,4144   |
| HJ                | 2309,53          | 39,73                 | 6,512    | 17,2                  | 2 <sup>Ж</sup>    | —                    | 1,6090   |
| DJ                | 1640,14          | 20,16                 | 3,2840   | 6,142                 | 0,53 <sup>Ж</sup> | —                    | 1,6092   |
| TJ                | 1345,50          | 13,57                 | 2,2065   | 3,391                 | 0,24 <sup>Ж</sup> | —                    | 1,609    |

<sup>a</sup>  $\omega_e y_e = 1,177722$ ,  $\omega_e z_e = 7,22748 \cdot 10^{-2}$ ,  $\omega_e t_e = 4,32161 \cdot 10^{-3}$ ,  $\omega_e s_e = 1,41709 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>  $\alpha_2 = 1,402335 \cdot 10^{-2}$ ,  $\alpha_3 = 1,181565 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_4 = 1,0093 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_5 = 4,14067 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>B</sup>  $\beta_2 = -1,4427 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta_3 = -3,2655 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>Г</sup>  $\omega_e y_e = 0,585039$ ,  $\omega_e z_e = 2,81024 \cdot 10^{-2}$ ,  $\omega_e t_e = 9,99594 \cdot 10^{-4}$ ,  $\omega_e s_e = 2,02898 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>Д</sup>  $\alpha_2 = 3,8495 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_3 = 1,7593 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_4 = 9,1687 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_5 = 3,1044 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>Е</sup>  $\beta_2 = -2,094 \cdot 10^{-7}$ ,  $\beta_3 = -3,436 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>Ж</sup> Приведено значение  $D_0$ .  $\omega_e y_e = 0,036$  см<sup>-1</sup>.  $\omega_e y_e = -0,0106$  см<sup>-1</sup>.

<sup>З</sup>  $\omega_e y_e = 0,056$  см<sup>-1</sup>. <sup>И</sup>  $\omega_e y_e = 0,012$  см<sup>-1</sup>. <sup>М</sup>  $\omega_e y_e = -0,0059$  см<sup>-1</sup>.

ные на результатах исследования спектра HCl, полученных Линдхолмом в 1943 г. [2619], приводятся в справочнике [649].

В работе Герцберга и Спинкса [2047] значения колебательных и вращательных постоянных HCl<sup>35</sup> и HCl<sup>37</sup> были определены на основании анализа структуры полосы 3—0 и данных, полученных в работе [2865] при исследовании полос 1—0 и 2—0. Найденные в работе [2047] значения молекулярных постоянных HCl<sup>35</sup> приведены в первом издании монографии Герцберга [151].

В работах Линдхолма [2618, 2619] на приборе с дисперсией 1,8 Å/мм были исследованы полосы 4—0 и 5—0. На основании полученных данных и результатов анализа полос 1—0, 2—0 [2865] и 3—0 [2047] Линдхолм смог несколько уточнить значения колебательных постоянных молекулы HCl<sup>35</sup>. Позднее структура полос 4—0 и 5—0 была вновь изучена Ноде и Ферлеггером [3033] которые получили значения молекулярных постоянных HCl<sup>35</sup>, весьма близкие к найденным Линдхолмом [2619]<sup>1</sup>.

Основная полоса HCl была изучена Миллсом, Томпсоном и Вильямсом [2920] на приборе с большой дисперсией, что позволило им уточнить волновое число начала этой по-

<sup>1</sup> Для HCl<sup>35</sup> в работе [3033] найдено (в см<sup>-1</sup>):  $\omega_e = 2990,57$ ,  $\omega_e x_e = 52,26$ ,  $\omega_e y_e = 0,06$ ,  $B_e = 10,5937$ ,  $\alpha_1 = -0,2995$ ,  $D_e = 5,33 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_1 = 4 \cdot 10^{-6}$ .

лосы и значения вращательных постоянных <sup>1</sup>. Измерения полосы 2—0 были проведены в последние годы Хейзлером и Баршевицем [1926] и чисто вращательного спектра HCl — в работах [2696] (в области 100—700 *мк* или 100—14,3 *см*<sup>-1</sup>) и [1945] (в области 40—120 *мк* или 250—83,3 *см*<sup>-1</sup>). Однако эти работы не привели к уточнению молекулярных постоянных HCl <sup>2</sup>.

В настоящем Справочнике для основного электронного состояния HCl приняты приведенные в табл. 74 значения молекулярных постоянных, рекомендованные Герцбергом [2020]. Эти значения молекулярных постоянных HCl были приняты и в первом издании Справочника.

Согласно данным, приведенным у Герцберга [2020] и в справочнике [649], энергии стабильных возбужденных электронных состояний HCl превышают 70 000 *см*<sup>-1</sup>. Эти состояния в настоящем Справочнике не рассматриваются. Жак и Барроу [2201] исследовали электронный спектр HCl в области 1980—2375 Å и сфотографировали полосы, связанные с переходами на высокие колебательные уровни основного электронного состояния ( $\nu'' = 10—16$ ). Они показали, что волновые числа кантов этих полос хорошо описываются постоянными, найденными в результате анализа колебательно-вращательного инфракрасного спектра HCl.

**DCI.** Основная полоса в инфракрасном спектре DCI впервые была получена на приборе с малой дисперсией Харди, Баркером и Деннисоном [1956]. Впоследствии она была изучена на приборе с большей дисперсией Пиккуэртом и Томпсоном [3239], которые провели детальное исследование вращательной структуры этой полосы <sup>3</sup>. Первый и второй обертоны DCI были получены на приборе с высокой дисперсией Ван-Хорном и Хаусом [4057]. На основании результатов анализа вращательной структуры этих полос в работе [4057] были определены вращательные постоянные, которые удовлетворительно согласуются со значениями, найденными Пиккуэртом и Томпсоном. По началам полос 1—0, 2—0, 3—0 Ван-Хорне и Хаусе вычислили колебательные постоянные DCI<sup>35</sup> и DCI<sup>37</sup>.

Чисто вращательный спектр DCI в инфракрасной области исследовали Ханслер и Этьен [1945] и в микроволновой области — Кауан и Горди [1206, 1207, 1204a]. В работе [1204a] были измерены частоты чисто вращательных переходов DCI в области 40—140 *мк* (250—71,4 *см*<sup>-1</sup>), соответствующие  $J = 6—20$ , и найдены значения вращательных постоянных, согласующиеся с найденными Пиккуэртом и Томпсоном [3239]. В микроволновой области определены с высокой точностью частота вращательного перехода  $J = 0 \rightarrow 1$  и значение постоянной  $B_0$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения молекулярных постоянных DCI приведены в табл. 74. Значения колебательных постоянных приняты по работе [4057] и вращатель-

<sup>1</sup> Для HCl<sup>35</sup> в работе [2920] найдено (в *см*<sup>-1</sup>):  $\nu_0(1-0) = 2886,01$ ,  $B_e = 10,5943$ ,  $\alpha_1 = 0,3042$ ,  $D_e = 5,304 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_1 = 7,6 \cdot 10^{-6}$ . Более точные результаты (в *см*<sup>-1</sup>) были получены в 1960 г. Плайлером и Тидуэллом [3285a]:  $\nu_0(1-0) = 2885,981$ ,  $B_e = 10,5923$ ,  $\alpha_1 = 0,3038$ ,  $D_e^1 = 5,305 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_1 = 5,7 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>2</sup> В 1960 г. Ранк и др. [3373б] опубликовали результаты прецизионных измерений полос 1—0, 2—0, 3—0, 4—0 и 5—0 HCl<sup>35</sup>, анализ которых привел к следующим значениям (в *см*<sup>-1</sup>) молекулярных постоянных:

| $\nu$ | $\nu_0(\nu-0)$       | $B_\nu$   | $D_\nu$                | $H_\nu$               |
|-------|----------------------|-----------|------------------------|-----------------------|
| 0     | —                    | 10,440306 | $5,2900 \cdot 10^{-4}$ | $1,782 \cdot 10^{-8}$ |
| 1     | $2885,964 \pm 0,005$ | —         | —                      | —                     |
| 2     | $5667,983 \pm 0,002$ | 9,834749  | $5,1686 \cdot 10^{-4}$ | $1,782 \cdot 10^{-8}$ |
| 3     | $8346,777 \pm 0,003$ | 9,535196  | $5,1342 \cdot 10^{-4}$ | —                     |
| 4     | $10922,798 \pm 0,04$ | 9,2373    | —                      | —                     |
| 5     | $13396,187 \pm 0,04$ | —         | —                      | —                     |

<sup>3</sup> Для DCI<sup>35</sup> в работе [3239] были определены следующие значения вращательных постоянных (в *см*<sup>-1</sup>):  $B_e = 5,4479$ ,  $\alpha_1 = 0,1123$ ,  $D_e = 1,374 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_1 = 6 \cdot 10^{-7}$ .

ных постоянных — по работам [1206, 1207, 3239]<sup>1</sup>. В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] приведены значения молекулярных постоянных DCI, вычисленные в работе [1956] по изотопным соотношениям (I.43) на основании устаревших значений молекулярных постоянных HCl.

**ТСI.** Спектр ТСI исследовался в инфракрасной области (1600—1850  $см^{-1}$ ) Джонсом и Робинсоном [2303] и в микроволновой области (около 7,35  $см^{-1}$ ) — Беррусом с сотрудниками [1034]. Джонс и Робинсон [2303] выполнили анализ вращательной структуры полос 1—0 молекул  $ТСI^{35}$  и  $ТСI^{37}$  и определили волновые числа начал полос обеих молекул и значения вращательных постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $D_e$  и  $\beta_1$ . В работе [2303] были также вычислены значения колебательных постоянных молекул  $ТСI^{35}$  и  $ТСI^{37}$  на основании волновых чисел начал полос 1—0 и расчетов по соотношениям (I.43) с использованием колебательных постоянных HCl и DCI. В микроволновом спектре [1034] была измерена частота вращательного перехода  $J = 1 \rightarrow 0$  молекул  $ТСI^{35}$  и  $ТСI^{37}$  и определены значения вращательной постоянной  $B_0$ , которые хорошо согласуются со значениями этой величины, найденными при исследовании инфракрасного спектра в работе [2303].

Значения молекулярных постоянных ТСI в основном электронном состоянии, найденные Джонсом и Робинсоном [2303], приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 74.

**НВг.** Инфракрасный спектр бромоводорода на приборах с большой дисперсией был исследован в работах Плайлера и Баркера [3276], Ноде и Ферлегера [3033] и Томпсона, Вильямса и Калломона [3977]. В работе [3276] была проанализирована вращательная структура полос 1—0 и 2—0, а в работе [3033] — вращательная структура полосы 4—0. В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] на основании результатов исследования инфракрасного спектра НВг, опубликованных до 1950 г., приняты значения колебательных постоянных, определенные в работе Плайлера и Баркера, и значения вращательных постоянных, найденные в работе [3033].

Впоследствии Томпсон, Вильямс и Калломон [3977] исследовали вращательную структуру полос 1—0 молекул  $НВг^{79}$  и  $НВг^{81}$  на спектрометре с высокой разрешающей силой. На основании анализа структуры этих полос авторы работы [3977] смогли уточнить значения волновых чисел начал полос и значения вращательных постоянных НВг. Значения колебательных постоянных  $НВг^{79}$  и  $НВг^{81}$  были вычислены Томпсоном с сотрудниками на основании найденных волновых чисел начал полос 1—0 и волновых чисел полос 2—0 и 4—0 полученных в работах [3276, 3033].

Значения молекулярных постоянных НВг в основном электронном состоянии, найденные Томпсоном, Вильямсом и Калломоном [3977], приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 74<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В 1960 г. была опубликована работа [2960a], в которой на приборе с высокой дисперсией исследованы полосы  $1 \rightarrow 0$ ,  $2 \rightarrow 1$  и  $3 \rightarrow 2$  молекул  $DCI^{35}$  и  $DCI^{37}$ . Анализ вращательной структуры этих полос привел к практически совпадающим значениям молекулярных постоянных с принятыми для  $DCI^{35}$  в табл. 74. В работе [2960a] определено значение постоянной  $H_e$  и несколько иные значения постоянной  $D_e$  и  $\beta_1$ :  $D_e = 1,39 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_1 = 1,33 \cdot 10^{-6}$ ,  $H_e = 2,31 \cdot 10^{-9} см^{-1}$  (для  $DCI^{35}$ ).

<sup>2</sup> После окончания работы с настоящей главой были опубликованы результаты исследования инфракрасного спектра НВг, полученные Моулдом, Прайсом и Уилкинсоном [2960a] и Плайлером [3270a] на спектрометрах с высоким разрешением. В работе [2960a] исследована вращательная структура полос  $1 \rightarrow 0$ ,  $2 \rightarrow 1$ ,  $3 \rightarrow 2$ , а в работе [3270a] исследована вращательная структура основной полосы  $1 \leftarrow 0$  и измерены с точностью  $\pm 0,001 см^{-1}$  начала полос  $1 \leftarrow 0$ ,  $2 \leftarrow 0$  и  $4 \leftarrow 0$ . Для  $НВг^{79}$  в этих работах получены следующие значения (в  $см^{-1}$ ) молекулярных постоянных:

| Работа  | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | $B_e$   | $\alpha_1$ | $\alpha_2$          | $D_e$                 | $\beta_1$            | $H_e$                | $\gamma_1$          |
|---------|------------|----------------|----------------|---------|------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| [2960a] | 2649,216   | 45,077         | -0,03          | 8,46708 | 0,23226    | $3,7 \cdot 10^{-5}$ | $3,472 \cdot 10^{-4}$ | $3,7 \cdot 10^{-6}$  | $8,04 \cdot 10^{-9}$ | $1,2 \cdot 10^{-9}$ |
| [3270a] | 2649,855   | 45,576         | 0,0724         | 8,4678  | 0,2325     | —                   | $3,54 \cdot 10^{-4}$  | $1,12 \cdot 10^{-5}$ | $6,8 \cdot 10^{-8}$  | —                   |

Плайлер [3270a] оценивает точность найденных им значений постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $D_e$ ,  $\beta_1$  и  $H_e$  равными  $\pm 0,0001$ ,  $\pm 0,00007$ ,  $\pm 0,02 \cdot 10^{-4}$ ,  $\pm 0,11 \cdot 10^{-5}$  и  $\pm 1,10^{-8} см^{-1}$  соответственно.

Измерения частот вращательных переходов  $J = 5-14$  в инфракрасном вращательном спектре НВг ( $40-120$  мк или  $250-83,3$  см<sup>-1</sup>) были выполнены Ханслером и Этьеном [1945]; однако в этой работе вращательные постоянные НВг не вычислялись.

Электронный спектр НВг исследовался в работах [3322, 1796, 679, 3476]. В результате этих исследований было установлено существование двух стабильных возбужденных электронных состояния НВг с энергиями, равными  $68\,409$  и  $71\,867$  см<sup>-1</sup>.

**ДВг.** Инфракрасный спектр поглощения ДВг исследован Келлером и Нильсеном [2348] на спектрометре с высокой дисперсией в области  $1700-5400$  см<sup>-1</sup>, где расположены основная частота и два первых обертона молекул ДВг<sup>79</sup> и ДВг<sup>81</sup>. Келлер и Нильсен выполнили анализ вращательной структуры этих полос и определили вращательные и колебательные постоянные<sup>1</sup> молекул ДВг<sup>79</sup> и ДВг<sup>81</sup>.

Чисто вращательный спектр ДВг в инфракрасной области от  $220$  до  $60$  см<sup>-1</sup> ( $45-170$  мк) был исследован Паликом [3166] и в микроволновой области (около  $1$  мм) — Горди и Беррусом [1824], Кауаном и Горди [1207] и Кауаном [1204a]. Палик измерил частоты  $15$  переходов, соответствующих  $J = 7-21$ , и определил значения постоянных  $B_0 = 4,2467$  см<sup>-1</sup> и  $D_0 = 8,8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>. В работах [1824, 1207, 1204a] была измерена частота вращательного перехода  $1 \rightarrow 0$  и значения вращательной постоянной  $B_0$  молекул ДВг<sup>79</sup> и ДВг<sup>81</sup> определены с большей точностью, чем в работах [2348, 3166].

В настоящем Справочнике для ДВг приняты значения молекулярных постоянных, найденные в работе [2348] с учетом значения  $B_0$ , найденного при исследовании микроволнового спектра в работах [1824, 1207, 1204a]. Принятые значения молекулярных постоянных приведены в табл. 74.

**ТВг.** В спектре ТВг исследована только одна полоса, расположенная в инфракрасной области, и чисто вращательный переход  $J = 1 \rightarrow 0$  [3486, 1034] в микроволновой области. Вращательная структура полосы  $1-0$  для смеси молекул ТВг<sup>79</sup> и ТВг<sup>81</sup> была изучена Джонсом и Робинсоном [2303], которые на основании результатов этого анализа определили значения следующих постоянных (в см<sup>-1</sup>):  $\nu_0(1-0) = 1519,26$ ,  $B_e = 2,8993$ ,  $\alpha_1 = 0,0459$ ,  $D_e = 4,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\beta_1 = -1,9 \cdot 10^{-6}$ . Найденные значения молекулярных постоянных хорошо согласуются со значениями постоянных, вычисленными для ТВг<sup>79</sup> и ТВг<sup>81</sup> при помощи соотношений (I.43) на основании постоянных молекул НВг<sup>79</sup>, НВг<sup>81</sup> и ДВг<sup>79</sup>, ДВг<sup>81</sup>.

Результаты измерений частоты вращательного перехода  $J = 1 \rightarrow 0$  в микроволновой области [3486, 1034] позволили определить значения постоянных  $B_0$  молекул ТВг<sup>79</sup> и ТВг<sup>81</sup>, равные соответственно  $2,877060$  и  $2,87446$  см<sup>-1</sup>.

В настоящем Справочнике приняты значения колебательных и вращательных постоянных (кроме  $B_0$ ) ТВг<sup>79</sup> в основном электронном состоянии, вычисленные Джонсом и Робинсоном [2303] при помощи соотношений (I.43) на основании молекулярных постоянных ДВг<sup>79</sup> и ДВг<sup>81</sup>. Для вращательной постоянной  $B_0$  принято значение, найденное в работе [1034] при исследовании микроволнового спектра ТВг<sup>79</sup>. Принятые значения молекулярных постоянных ТВг<sup>79</sup> приведены в табл. 74.

**НЖ.** Результаты исследований спектров НЖ, опубликованных до 1950 г., рассмотрены в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649], в которых для основного электронного состояния молекулы НЖ рекомендованы значения постоянных, найденные в работе Ноде и Ферлегера [3033]. В последующие годы исследования инфракрасного спектра НЖ были проведены в работах [879, 3166], а ее микроволнового спектра — в работах [1205, 1204a].

Ноде и Ферлегер [3033] исследовали вращательную структуру полосы  $4-0$  НЖ. На основании результатов этого исследования в работе [3033] были определены начало полосы  $4-0$  и следующие значения вращательных постоянных (в см<sup>-1</sup>):  $B_e = 6,551$ ,  $\alpha_1 = 0,183$ ,  $D_e = 2,13 \cdot 10^{-4}$  и  $\beta_1 = 3 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>1</sup> При вычислении колебательных постоянных ДВг в работе [2348] не учитывалось значение волнового числа начала полосы  $3-0$ , поскольку оно было определено с невысокой точностью, но было использовано значение  $\nu_0(4-0)$ , полученное для НВг<sup>79</sup> и НВг<sup>81</sup> в работе [3033].

Колебательные постоянные Н<sub>2</sub> были вычислены Ноде и Ферлегером на основании волновых чисел начал полос 1—0 и 2—0, найденных А. Нильсеном и Г. Нильсеном [3075], и значения  $\nu_0$  (4—0), найденного в работе [3033]. Молекулярные постоянные Н<sub>2</sub>, принятые в настоящем Справочнике, приведены в табл. 74. Значения колебательных постоянных приняты по работе Ноде и Ферлегера. Вращательные постоянные Н<sub>2</sub> приняты по данным Бойда и Томпсона [879], которые вновь исследовали вращательную структуру полосы 1—0 на спектрометре с большой разрешающей силой.

Вращательный спектр Н<sub>2</sub> в инфракрасной области от 220 до 60  $\text{см}^{-1}$  (45—170  $\mu\text{к}$ ) исследовал Палик [3166] и в микроволновой области — Кауан и Горди [1205] и Кауан [1204а]. Палик измерил частоты 14 вращательных переходов Н<sub>2</sub> с  $J = 5—18$  и вычислил значения постоянных:  $B_0 = 6,4275 \text{ см}^{-1}$  и  $D_0 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Более точное значение постоянной  $B_0 = 6,426387 \text{ см}^{-1}$  было найдено в работах [1205, 1204а] на основании измерений частоты вращательного перехода  $J = 1 \rightarrow 0$  в микроволновом спектре<sup>1</sup>.

Электронный спектр Н<sub>2</sub> исследовался в работах [3322, 3476]. В этих исследованиях наблюдались переходы, связанные с двумя стабильными возбужденными электронными состояниями молекулы Н<sub>2</sub>, энергии которых равны 57 905 и 63 475  $\text{см}^{-1}$ .

**DJ.** В инфракрасном спектре DJ наблюдались две полосы: основная частота и первый обертоны; они были исследованы Джонсом [2299]. В результате анализа вращательной структуры этих полос Джонс определил значения колебательных и вращательных постоянных. Практически идентичные значения постоянных  $B_0$  и  $D_0$  были найдены Паликом [3166] в результате исследования чисто вращательного спектра DJ в инфракрасной области от 222 до 60  $\text{см}^{-1}$  (45—170  $\mu\text{к}$ ). Несколько более высокое значение вращательной постоянной  $B_0 = 3,25548 \text{ см}^{-1}$  было найдено при исследованиях вращательного перехода  $J = 1 \rightarrow 0$  в микроволновом спектре DJ [1031, 1207, 1204а].

Принятые в настоящем Справочнике значения молекулярных постоянных DJ (для основного электронного состояния) приведены в табл. 74. Приведенные в табл. 74 значения постоянных  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_1$  и  $D_0$  определены Джонсом [2299] на основании результатов анализа вращательной структуры полос 1—0 и 2—0; значение постоянной  $B_e$  вычислено по постоянной  $B_0$ , найденной при исследовании микроволнового спектра DJ [1031, 1207, 1204а], и постоянной  $\alpha_1$ , найденной Джонсом.

**TJ.** Спектр TJ исследован только в микроволновой области Розенблюмом и Нетеркотом [3486], которые определили с высокой точностью частоту вращательного перехода  $J = 1 \rightarrow 0$ .

Приведенные в табл. 74 значения молекулярных постоянных TJ вычислены при помощи соотношений (I.43) на основании принятых в той же таблице значений молекулярных постоянных DJ.

Значение постоянной  $B_0 = 2,193257 \text{ см}^{-1}$ , вычисленное по данным Розенблюма и Нетеркота [3486], находится в хорошем согласии со значением, соответствующим принятым в табл. 74 значениям  $B_e$  и  $\alpha_1$ .

#### § 46. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции газообразных соединений водорода и его изотопов с галогенами, вычисленные в интервале температур 293,15—6000° К без учета межмолекулярного взаимодействия, приведены в табл. 44—46, 53—55, 62—64 и 71—73 II тома Справочника. Расчеты были выполнены по методу Гордона и Барнес на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 74<sup>2</sup>. Термодинамические функции были вычислены для природной смеси изотопов хлора и брома по усредненным значениям молекулярных постоянных. Возбужденные электронные состояния молекул газов в расчетах не учитывались, поскольку при температурах, не превосходящих 6000° К, вклад соответствующих составляющих ничтожно мал.

<sup>1</sup> Это значение хорошо согласуется с принятым в Справочнике на основании исследований колебательно-вращательного спектра Н<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> Для вычисления термодинамических функций HF и DF использовались несколько отличные значения молекулярных постоянных (см. ниже).

Погрешности вычисленных термодинамических функций газообразных галогеноводородов и их дейтерий- и тритийзамещенных при низких температурах (меньше 2000° К) обусловлены преимущественно неточностью принятых значений физических постоянных, а при высоких температурах (больше 2000° К) — неточностью энергии высоких колебательных и вращательных уровней при их вычислении по постоянным, описывающим экспериментальные значения нижних уровней, и тем, что в расчетах не учитывалась необходимость ограничения суммирования по  $J$ . Погрешности значений  $\Phi_T^*$  рассматриваемых соединений при 298,15° К не превышают 0,01 кал/моль·град, тогда как при 3000 и 6000° К они составляют 0,02 и 0,05 кал/моль·град.

В связи с отсутствием данных о постоянных межмолекулярного потенциала соединений водорода и его изотопов с галогенами сведения о вириальных коэффициентах соответствующих газов в настоящем Справочнике не приводятся.

HF. Термодинамические функции газообразного фтороводорода, приведенные в табл. 44(II), были вычислены для первого издания Справочника методом Гордона и Барнес на основании молекулярных постоянных HF, рекомендованных Герцбергом [2020] и приведенных в табл. 73. Значения постоянных  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $\chi$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным HF, приведены в табл. 75.

Таблица 75

Значения постоянных для расчета термодинамических функций соединений водорода и его изотопов с фтором, хлором, бромом и йодом

| Вещество | $\theta$ | $\chi \cdot 10^8$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0}{T} \cdot 10^6$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|----------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|----------|---------|
|          | град     | —                 | —                    | —                    | град <sup>-1</sup> |                            |          |         |
| HF       | 5953,26  | 21,764            | 3,737                | 15,80                | 0,033822           | 7,24                       | —5,0809  | 1,8741  |
| DF       | 4312,98  | 15,246            | 2,698                | 7,94                 | 0,06401            | 7,66                       | —3,6673  | 3,2877  |
| TF       | 3607,57  | 12,752            | 2,254                | 5,46                 | 0,091289           | 7,67                       | —2,8231  | 4,1319  |
| HCl      | 4300,74  | 17,410            | 2,884                | 9,12                 | 0,066612           | 6,75                       | —1,9453  | 5,0097  |
| DCl      | 3084,82  | 12,565            | 2,073                | 4,59                 | 0,12899            | 6,55                       | —0,5521  | 6,4034  |
| TCl      | 2553,77  | 10,333            | 1,720                | 3,12                 | 0,18778            | 7,79                       | 0,2729   | 7,2284  |
| HBr      | 3811,07  | 17,028            | 2,765                | 8,35                 | 0,083215           | 7,86                       | 0,8720   | 7,8275  |
| DBr      | 2712,18  | 12,055            | 1,973                | 4,14                 | 0,16365            | 7,33                       | 2,2529   | 9,2084  |
| TBr      | 2229,87  | 9,911             | 1,620                | 2,76                 | 0,24168            | 7,33                       | 3,0640   | 10,0195 |
| HJ       | 3322,26  | 17,203            | 2,672                | 7,80                 | 0,10818            | 6,73                       | 2,7594   | 9,7144  |
| DJ       | 2359,82  | 12,292            | 1,886                | 3,78                 | 0,21363            | 6,96                       | 4,1338   | 11,0893 |
| TJ       | 1935,89  | 10,086            | 1,548                | 2,51                 | 0,31743            | 6,96                       | 4,9439   | 11,8994 |

Значения термодинамических функций HF, вычисленные по более точным значениям молекулярных постоянных HF (см. табл. 74), незначительно отличаются от приведенных в Справочнике. Так, различие между значением  $\Phi_{6000}^*$ , приведенным в табл. 44 (II) и вычисленным по молекулярным постоянным HF из табл. 74, составляет 0,005 кал/моль·град. В работе [110] термодинамические функции HF были вычислены различными методами на основании одних и тех же значений молекулярных постоянных. Эти расчеты показали, что для фтороводорода до температур, не превосходящих 6000° К, метод Гордона и Барнес приводит практически к тем же результатам, что и метод непосредственного суммирования по уровням колебательной и вращательной энергии.

Термодинамические функции газообразного HF ранее вычисляли Мерфи и Ванс [3010] (до 2000° К) по методу Гордона и Барнес; Хафф, Гордон и Моррелл [2142] (до 6000° К) методом непосредственного суммирования; Кол, Фарбер и Элверум [1149] и Поттер [3313] (до 5000° К) по методу Майера и Гепперт-Майер. Расхождение между значениями термодинамических функций HF, приведенных в работах [3010, 1149] (до 3000° К) и в табл. 44 (II), составляющее примерно 0,02 кал/моль·град, обусловлено различием принятых значений

молекулярных и физических постоянных. Результаты расчетов термодинамических функций HF в работах [2142] (до 5000° К) и [3313] (до 2000° К) практически совпадают со значениями соответствующих величин в табл. 44 (II) <sup>1</sup>. Расхождения между значениями термодинамических функций HF, приведенными в работах [3313, 1149] и в табл. 44 (II), при высоких температурах существенно выше; они достигают для  $S_{5000}^{\circ}$  примерно 0,07 кал/моль·град. Эти расхождения объясняются приближенным характером метода Майера и Гепперт-Майер что наиболее заметно при высоких температурах.

Результаты расчетов термодинамических функций HF, полученные Мерфи и Вансом [3010], воспроизведены в работах Бруэра [1093] и Келли [2364, 2363]. В книге Цейзе [4384] приведены значения термодинамических функций HF, вычисленные Колом и др. [1149].

**DF, TF.** Термодинамические функции газообразных фтородейтерия и фторотрития, приведенные в табл. 45 (II) и 46 (II), были вычислены по методу Гордона и Барнес для первого издания настоящего Справочника. Расчет термодинамических функций фтородейтерия был выполнен по молекулярным постоянным DF, рекомендованным Герцбергом [2020] и приведенным на стр. 295, термодинамические функции фторотрития — по молекулярным постоянным TF, приведенным в табл. 74. В табл. 75 приведены постоянные  $C_F$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым постоянным DF и TF. Следует отметить, что термодинамические функции DF, вычисленные по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 74, практически не отличаются от приведенных в табл. 45 (II). Так, расхождение в значениях  $\Phi_{6000}^*$  составляет 0,004 кал/моль·град.

Термодинамические функции газообразного фтородейтерия вычислялись ранее Поттером [3313] (до 5000° К) по методу Майера и Гепперт-Майер. Расхождения между значениями термодинамических функций DF, приведенными в работе [3313] и в табл. 45 (II) до 2000° К, не превосходят 0,01 кал/моль·град. При более высоких температурах эти расхождения увеличиваются, достигая 0,03 и 0,08 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{5000}^{\circ}$ , вследствие неточности метода Майера и Гепперт-Майер.

Термодинамические функции газообразного фторотрития впервые были вычислены при подготовке первого издания настоящего Справочника. Другие расчеты термодинамических функций TF неизвестны.

**HCl.** Термодинамические функции газообразного хлороводорода, приведенные в табл. 53 (II), вычислены по уравнениям (II.161), (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес (соотношения (II.137) и (II.138)). Расчет был выполнен по усредненным значениям молекулярных постоянных, полученным на основании значений молекулярных постоянных HCl<sup>35</sup>, приведенных в табл. 74. Значения постоянных  $C_F$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по усредненным молекулярным постоянным, приведены в табл. 75. Следует отметить, что расчет термодинамических функций HCl по молекулярным постоянным, найденным в работе [3033] (см. примечание на стр. 296), приводит практически к тем же значениям термодинамических функций HCl, которые приведены в табл. 53 (II) <sup>2</sup>.

Термодинамические функции газообразного хлороводорода ранее вычисляли методом непосредственного суммирования Джиок и Оверстрит [1718] (до 3000° К), Гордон и Барнес [1812, 1813] (до 1000° К) и Юри и Риттенберг [4041] (до 700° К). По методу Майера и Гепперт-Майер термодинамические функции HCl вычислял Поттер [3314] (до 5000° К) и в приближении гармонический, осциллятор — жесткий ротатор — Линнетт [2621] (до 573° К). Термодинамические функции HCl, вычисленные до 6000° К, приводятся также в сводке Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] <sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Расхождения не превосходят 0,005 кал/моль·град.

<sup>2</sup> Расхождения в значениях  $\Phi_{6000}^*$  не превышают 0,002 кал/моль·град.

<sup>3</sup> В работе [2142] не указано, по какому методу проводились вычисления.

Расхождения между значениями термодинамических функций HCl, приведенными в работах [1718, 1812, 1813, 4041, 2621] и в табл. 53 (II), до 3000° К составляют от 0,02 до 0,05 кал/моль·град и обусловлены в основном различием принятых значений физических постоянных. Шерман и Джиок [3706] вычислили поправки к значениям  $\Phi_T^*$ , приведенным в работе [1718], которые учитывали новые значения физических постоянных. С учетом этих поправок термодинамические функции HCl, вычисленные Джиоком и Оверстритом [1718], отличаются от значений соответствующих величин в табл. 53 (I) в пределах 0,002 кал/моль·град. Расхождения между значениями термодинамических функций HCl, приведенными в работе [3314] и в табл. 53 (II), значительны при высоких температурах, что объясняется применением в работе [3314] приближенного метода Майера и Гепперт-Майер.

Джиок и Уиб [1721] вычислили  $S_{298,16}^\circ(\text{HCl, газ}) = 34,45 \pm 0,15$  кал/моль·град на основании результатов калориметрических измерений; полученное ими значение хорошо согласуется со значением, приведенным в табл. 53 (II).

В работе Бруэра [1093] и в справочнике Цейзе [4384] приводятся значения термодинамических функций HCl по работам [1718, 1812]. В справочнике Бюро стандартов США [3680], по-видимому, были учтены новые значения физических постоянных. В сводке Келли [2363] приводится уравнение для теплоемкости HCl и вычислены значения  $H_T^\circ$  —  $H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до 2000° К, полученные на основании результатов расчетов [1718, 1812].

**DCl, TCl.** Термодинамические функции газообразных хлородейтерия и хлоротрития, приведенные в таблицах 54 (II) и 55 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)]. Расчеты были выполнены по усредненным значениям молекулярных постоянных  $\text{DCl}^{35}$ ,  $\text{DCl}^{37}$  и  $\text{TCl}^{35}$ ,  $\text{TCl}^{37}$ , полученным из молекулярных постоянных  $\text{DCl}^{35}$  и  $\text{TCl}^{35}$ , приведенных в табл. 74. В табл. 75 приведены значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), найденные по усредненным постоянным молекул DCl и TCl.

Термодинамические функции газообразного  $\text{DCl}^{35}$  ранее вычислялись Юри и Риттенбенгом [4041] методом непосредственного суммирования для  $T \leq 700^\circ \text{К}$ . Значения термодинамических функций хлоротрития публикуются впервые.

**HBг.** Термодинамические функции газообразного бромоводорода, приведенные в табл. 62 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137), (II.138)]. Расчеты были выполнены по усредненным значениям молекулярных постоянных  $\text{HBг}^{79}$  и  $\text{HBг}^{81}$ , найденным по молекулярным постоянным  $\text{HBг}^{79}$ , принятым в табл. 74. Значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по усредненным молекулярным постоянным HBг, приведены в табл. 75.

Термодинамические функции газообразного бромоводорода ранее вычисляли Гордон и Барнес [1815] (до 1600° К) по разработанному ими методу. Расхождение между значениями термодинамических функций HBг, приведенными в работе [1815] и в табл. 62 (II), равно примерно 0,02 кал/моль·град, обусловлено преимущественно различием принятых значений физических постоянных.

Вычисленные Гордоном и Барнес значения термодинамических функций HBг приводятся в справочниках [3680, 4384] и в работе [1093].

Джиок и Уиб [1722] нашли значение  $S_{298,16}^\circ(\text{HBг, газ}) = 47,6 \pm 0,1$  кал/моль·град на основании результатов калориметрических измерений; это значение удовлетворительно согласуется со значением, приведенным в табл. 62 (II). Келли [2364] приводит значения  $S_{298,16}^\circ(\text{HBг, газ})$ , полученные в работах [1815, 1722]. В работе [2363] Келли приводит уравнение для теплоемкости HBг, вычисленное им на основании расчетов Гордона и Барнес [1815]. Это уравнение использовано в работе [2363] для вычисления  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  до 1600° К.

**DBr, TBr.** Термодинамические функции газообразных хлордейдтерия и хлоротрития, приведенные в табл. 63 (II) и 64 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес и усредненным значениям молекулярных постоянных  $DBr^{79}$ ,  $DBr^{81}$  и  $TBr^{79}$ ,  $TBr^{81}$ . Усредненные постоянные этих молекул вычислялись по соотношениям (I.43) и молекулярным постоянным  $DBr^{79}$  и  $TBr^{79}$ , принятым в табл. 74. В табл. 75 приведены значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по усредненным постоянным  $DBr$  и  $TBr$ .

Таблицы термодинамических функций бромдейдтерия и бромотрития впервые публикуются в литературе.

**HJ.** Термодинамические функции газообразного йодоводорода, приведенные в табл. 71 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес на основании молекулярных постоянных HJ, приведенных в табл. 74. Значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также коэффициенты в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым постоянным HJ, приведены в табл. 75. Следует отметить, что уточнение постоянной  $B_0$  молекулы HJ, полученное в работе Кауана и Горди [1205] при исследовании микроволнового спектра (см. стр. 300), практически не сказывается на значениях термодинамических функций HJ, так как соответствующая поправка равна  $0,001 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Ранее термодинамические функции газообразного йодоводорода вычисляли Мерфи [3007] (до  $1500^\circ \text{ K}$ ) по методу Гордона и Барнес, а также Юри и Риттенберг [4041] (до  $700^\circ \text{ K}$ ) методом непосредственного суммирования. Расхождения между значениями термодинамических функций HJ, приведенными в работах [3007, 4041] и в табл. 71 (II), составляют  $0,01$ — $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и обусловлены различием принятых значений молекулярных и физических постоянных. Термодинамические функции HJ, вычисленные Мерфи [3007] и экстраполированные до  $2000^\circ \text{ K}$ , приводятся в работе Бруэра [1093] и в справочнике Цейзе [4384].

Джиок и Уиб [1723] нашли  $S_{298,16}^\circ$  (HJ, газ) =  $49,5 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  на основании калориметрических измерений. В сводке Келли [2364] приводятся значения  $S_{298,16}^\circ$  для газообразного HJ, полученные в работах [3007, 1723]. Келли [2363] на основании результатов расчетов Мерфи [3007] вывел уравнение для теплоемкости газообразного HJ и использовал его для вычисления  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  до  $2000^\circ \text{ K}$ .

**DJ, TJ.** Термодинамические функции газообразного йододейдтерия и йодотрития, приведенные в табл. 72 (II) и 73 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес на основании молекулярных постоянных DJ и TJ, принятых в табл. 74. В табл. 75 приведены значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$ ,  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), вычисленные по принятым постоянным молекул этих газов.

Расчет термодинамических функций TJ с учетом более точного значения  $B_0$  молекулы TJ, найденного в работе [3486] (см. стр. 300), приводит к изменению значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  на  $0,005 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  по сравнению с соответствующими значениями, приведенными в табл. 73 (II).

Термодинамические функции газообразного йододейдтерия ранее вычисляли Блэгг и Мерфи [835] (до  $1500^\circ \text{ K}$ ) по методу Касселя, а также Юри и Риттенберг [4041] (до  $700^\circ \text{ K}$ ) — методом непосредственного суммирования. Расхождение между значениями термодинамических функций DJ приведенными в работах [835, 4041] и в табл. 72 (II), не превосходит  $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и обусловлено различием принятых значений молекулярных и физических постоянных.

Термодинамические функции йодотрития ранее не вычислялись.

## § 47. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

**HF(газ).** Берто и Муассан [797] измерили тепловой эффект реакции элементарного фтора с раствором сульфата калия. Вычисленное на основании этих измерений значение  $\Delta H_f^\circ(\text{HF, газ}) = -39 \text{ ккал/моль}$  имеет только историческое значение.

Теплота сгорания фтора в водороде измерялась Вартенбергом и Фитцнером [4162] и Руффом и Лаассом [3557]. Образующийся при сгорании фтороводород в условиях опытов [4162, 3557] содержит большое количество ассоциированных молекул, и поэтому при вычислении  $\Delta H_f^\circ(\text{HF, газ})$  в результате калориметрических измерений нужно вносить соответствующие поправки. Первоначально в работах [4162, 3557] при вычислении этих поправок была допущена ошибка. Впоследствии она была исправлена Руффом и Менцелем [3561], которые вычислили для  $\Delta H_f^\circ(\text{HF, газ})$  значения  $-63,8 \text{ ккал/моль}$  [4162] и  $-64,2 \text{ ккал/моль}$  [3557]. Однако и эти исправленные значения можно считать только приближенными, так как при вычислении поправки на ассоциацию авторы [4162, 3557, 3561] исходили из упрощенной схемы равновесия ассоциации, полагая, что в парах, помимо мономерных молекул, существуют только циклические молекулы  $(\text{HF})_6$ . Проведенные в дальнейшем электронографические исследования показали что ассоциированные молекулы в парах фтороводорода представляют собой зигзагообразные цепочки различной длины и что циклические молекулы в парах отсутствуют (подробнее по этому вопросу см. [356]).

В заметке Армстронга и Джессупа [567] указано что ими была определена теплота сгорания аммиака во фторе ( $-181,56 \text{ ккал/моль}$ ). Этому значению соответствует теплота образования фтороводорода, равная  $-64,2 \text{ ккал/моль}$ . Однако авторы работы [567] отмечают, что совпадение найденного ими значения  $\Delta H_f^\circ(\text{HF})$  со значениями, полученными в более ранних работах, нельзя считать доказательством точности измерений, так как во всех этих работах могли быть допущены одинаковые погрешности при учете ассоциации HF в парах (в работе [567] не указан метод вычисления этой поправки).

Вартенберг и Шютца [4172] измерили теплоту сгорания фтора в водороде при температуре  $100^\circ \text{C}$ , когда ассоциация молекул HF в парах не имеет существенного значения, и нашли  $\Delta H_f^\circ_{373}(\text{HF, газ}) = -64,45 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H_f^\circ_{298,15} = -64,41 \text{ ккал/моль}$ ). В современных справочниках и отдельных работах для теплоты образования фтороводорода при  $298,15^\circ \text{K}$  принимается значение  $-64,2 \text{ ккал/моль}$ , являющееся средним между значениями, полученными в работах [4162, 3557, 3561, 4172]. Для погрешности теплоты образования HF в литературе предлагаются значения  $\pm 0,2$  или  $\pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ . Последнее значение представляется более правильным.

Джонс и Барроу [2258] при исследовании электронного спектра HF наблюдали полосы, связанные с переходами на высокие колебательные уровни основного состояния ( $9 \leq v \leq 19$ ). Короткая экстраполяция по колебательным уровням основного состояния привела к значению энергии диссоциации  $D_0(\text{HF}) = 135,1 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ . Это значение является более точным по сравнению со значением, вычисленным на основании теплоты образования HF и энергии диссоциации фтора. Однако соответствующее ему значение  $\Delta H_f^\circ_{298,15}(\text{HF, газ}) = -64,97 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$  имеет значительную погрешность, так как оно зависит от сравнительно неточного значения  $D_0(\text{F}_2)$ .

Поскольку значение теплоты образования HF используется при вычислении теплот образования большинства фторидов, при выборе термодимических величин для HF нужно в первую очередь ориентироваться на теплоту образования, а не на энергию диссоциации. Поэтому в Справочнике принимается значение

$$\Delta H_f^\circ_{298,15}(\text{HF, газ}) = -64,2 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Вместе с тем результаты исследования Джонса и Барроу [2258] свидетельствуют о настоятельной необходимости уточнения данных по теплоте образования HF <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> После окончания расчетов таблиц Справочника была опубликована работа Армстронга и Джессупа [5676], в которой была измерена теплота сгорания аммиака во фторе. Сгорание проводилось в специальной горелке, помещенной в калориметрический сосуд. После учета поправки на ассоциацию паров фтористого водорода авторы работы [5676] получили  $\Delta H_f^\circ_{298,15}(\text{HF, газ}) = -64,4 \pm 0,25 \text{ ккал/моль}$ .

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{HF}) = 134,322 \pm 0,7 \text{ ккал/моль.}$$

**DF (газ), TF (газ).** Принятые в Справочнике значения энергий диссоциации

$$D_0(\text{DF}) = 135,923 \pm 0,7 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{TF}) = 136,616 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$$

вычислены по уравнению (IV.17) с использованием принятого значения  $D_0(\text{HF})$  и молекулярных постоянных HF, DF и TF, приведенных в табл. 74. Этим значениям энергий диссоциации соответствуют следующие теплоты образования DF и TF:

$$\Delta H^\circ f_0(\text{DF, газ}) = -64,886 \pm 0,9 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{TF, газ}) = -65,178 \pm 0,9 \text{ ккал/моль.}$$

**HCl (газ).** Обзор многочисленных измерений теплоты образования хлороводорода приведен в справочнике Быховского и Россини [813] и обзоре Рота [3514].

Россини [3497] измерил теплоту сгорания хлора в водороде и нашел для теплоты образования HCl величину  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -22063 \pm 12 \text{ ккал/моль}$ . Рот [3515, 3514] на основании работ [4163, 3530] в качестве лучшего значения рекомендовал  $-21830 \pm 20 \text{ ккал/моль}$ .

Лачер с сотрудниками [2510] измерили теплоту реакции между водородом и хлором и нашли  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HCl, газ}) = -22030 \pm 50 \text{ ккал/моль}$ . Это значение хорошо согласуется с результатами измерений Россини [3497]. Наиболее точное измерение теплоты образования хлороводорода было выполнено Россини [3497]. Найденное им значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HCl, газ}) = -22,063 \pm 0,012 \text{ ккал/моль}$$

получило всеобщее признание и принимается в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{HCl}) = 102,204 \pm 0,035 \text{ ккал/моль.}$$

**DCI(газ), TCl(газ).** Принятые в Справочнике значения энергий диссоциации

$$D_0(\text{DCI}) = 103,396 \pm 0,035 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{TCl}) = 103,919 \pm 0,035 \text{ ккал/моль}$$

вычислены по уравнению (IV.17) с использованием принятого значения  $D_0(\text{HCl})$  и молекулярных постоянных DCI и TCl, приведенных в табл. 74. Этим значениям соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{DCI, газ}) = -22,309 \pm 0,050 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{TCl, газ}) = -22,431 \pm 0,050 \text{ ккал/моль.}$$

**HBr(газ).** Быховский и Россини [813] на основании измеренных Томсеном [3981] и Бертоло [791, 777] тепловых эффектов ряда реакций вычислили значение теплоты образования бромоводорода  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -8,66 \text{ ккал/моль}$ .

Рот и Бёргер [3522, 3523] измерили теплоту растворения серебра в бромистоводородной кислоте и нашли для  $\Delta Hf$  (HBr, газ) значительно меньшее значение  $-3,5 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ . Однако позже Рот [3515] установил, что это значение ошибочно. Рот [3515] измерил теплоты взаимодействия растворов  $\text{AgNO}_3$  с соляной и бромистоводородной кислотами и нашел для  $\Delta Hf$  (HBr) значение  $-7,59 \pm 0,11 \text{ ккал/моль}$ . В этой же работе Рот определил теплоты взаимодействия хлора и брома с раствором солянокислого гидразина и вычислил  $\Delta Hf$  (HBr, газ)  $= -7,90 \pm 0,15 \text{ ккал/моль}$ .

Теплота реакции между водородом и бромом в газообразном состоянии была измерена Лагером, Касали и Парком [2507]. Полученному ими значению  $\Delta H_{376,15}^f = -12,473$  ккал/моль соответствует

$$\Delta H_{298,15}^f(\text{HBr, газ}) = -8,74 \pm 0,13 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение, полученное прямым методом, принимается в Справочнике. Значения, основанные на результатах измерений [791, 777, 3515], менее точны, поскольку они включают ряд дополнительных величин, в том числе недостаточно достоверных.

Принятому значению  $\Delta H_{298,15}^f$  соответствует

$$D_0(\text{HBr}) = 86,678 \pm 0,13 \text{ ккал/моль.}$$

**DBr (газ), TBr (газ).** Принятые в Справочнике значения энергий диссоциации

$$D_0(\text{DBr}) = 87,758 \pm 0,13 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{TBr}) = 88,231 \pm 0,13 \text{ ккал/моль}$$

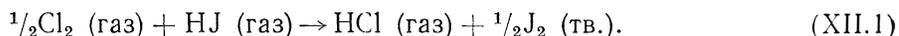
вычислены по уравнению (IV.17) с использованием приведенного выше значения  $D_0(\text{HBr})$  и молекулярных постоянных, приведенных в табл. 74. Этим значениям соответствуют

$$\Delta H_{f_0}^f(\text{DBr, газ}) = -7,043 \pm 0,13 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{f_0}^f(\text{TBr, газ}) = -7,115 \pm 0,13 \text{ ккал/моль.}$$

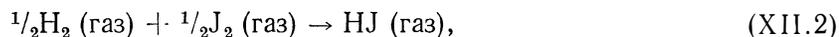
**HJ (газ).** Быховский и Россини [813] на основании измеренных Томсеном [3981] тепловых эффектов ряда реакций вычислили  $\Delta H_{291}^f(\text{HJ, газ}) = 5,91$  ккал/моль. Данные Томсена позже были пересчитаны еще раз Ротом [3515], который вычислил значения теплоты образования HJ (газ) и получил 6,02; 5,13 и 5,85 ккал/моль.

Гюнтер и Векуа [1892] определили тепловой эффект реакции



Найденному этими авторами значению  $-28,26$  ккал/моль (приведено к  $p = \text{const}$ ) соответствует  $\Delta H_{298,15}^f(\text{HJ, газ}) = 6,2$  ккал/моль.

Штегмюллер [3843] измерил э. д. с. элемента, в котором шла реакция



и нашел значение теплового эффекта этой реакции  $-1,7$  ккал/моль, которому соответствует  $\Delta H_{298,15}^f(\text{HJ, газ}) = 5,73$  ккал/моль.

Константы равновесия реакции (XII.2) определялись в работах [4042, 847, 947, 3947, 3007, 814]. На основании принятых в Справочнике значений термодинамических свойств йода и его соединений (см. также [100]) и результатов измерений констант равновесия было вычислено значение

$$\Delta H_{298,15}^f(\text{HJ, газ}) = 6,286 \pm 0,1 \text{ ккал/моль,}$$

которое хорошо согласуется с результатами измерений Гюнтера и Векуа [1892]. Это значение принимается в Справочнике. Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{HJ}) = 70,407 \pm 0,1 \text{ ккал/моль.}$$

**DI(газ), TJ(газ).** Принятые в Справочнике значения энергий диссоциации

$$D_0(\text{DJ}) = 71,352 \pm 0,1 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{TJ}) = 71,768 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$$

вычислены по уравнению (IV.17) с использованием принятого значения  $D_0$  (HJ) и молекулярных постоянных HJ, DJ, TJ, приведенных в табл. 74. Этим значениям энергий диссоциации DJ и TJ соответствуют

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{DJ, газ}) = 6,772 \pm 0,1 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{TJ, газ}) = 6,757 \pm 0,1 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 76

Принятые значения (в ккал/моль) термодимических величин галоидных соединений водорода и его изотопов

| Вещество | $D_0$   | $\Delta H^{\circ}f_0$ | $\Delta H^{\circ}f_{293,15}$ | $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$ | $H^{\circ}_{293,15} - H^{\circ}_0$ | $H^{\circ}_{298,15} - H^{\circ}_0$ |
|----------|---------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| HF       | 134 322 | -64 190               | -64 199                      | -64 200                      | 2020                               | 2055                               |
| DF       | 135 923 | -64 886               | -64 899                      | -64 905                      | 2030                               | 2065                               |
| TF       | 136 616 | -65 178               | -65 193                      | -65 195                      | 2033                               | 2068                               |
| HCl      | 102 204 | -22 022               | -22 061                      | -22 063                      | 2030                               | 2065                               |
| DCl      | 103 396 | -22 309               | -22 357                      | -22 365                      | 2035                               | 2070                               |
| TCl      | 103 919 | -22 431               | -22 481                      | -22 485                      | 2038                               | 2072                               |
| HBr      | 86 678  | -6 868                | -8 712                       | -8 740                       | 2032                               | 2067                               |
| DBr      | 87 758  | -7 043                | -8 897                       | -8 929                       | 2037                               | 2072                               |
| TBr      | 88 231  | -7 115                | -8 971                       | -8 999                       | 2040                               | 2075                               |
| HJ       | 70 407  | 6 812                 | 6 302                        | 6 286                        | 2034                               | 2069                               |
| DJ       | 71 352  | 6 772                 | 6 252                        | 6 232                        | 2039                               | 2074                               |
| TJ       | 71 768  | 6 757                 | 6 237                        | 6 222                        | 2044                               | 2079                               |

## СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

(S, S<sub>2</sub>, SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O, SH, H<sub>2</sub>S, SF, SF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)

Элементарная сера в нормальных условиях существует в виде твердого кристаллического вещества — ромбической серы. При 368,5° К ромбическая сера превращается в другую кристаллическую модификацию серы — моноклиническую. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры ромбической серы [4150] показало, что она состоит из кольцевых молекул S<sub>8</sub>. В специальных условиях были получены также другие аллотропические модификации кристаллической серы. Так, при резком охлаждении паров серы до температуры жидкого азота Райсом [3428, 3427] были получены пурпурная и зеленая сера<sup>1</sup>. Дэвидом и Хейманом [1270] было найдено, что в ударной волне при давлении в 230 000 атм ромбическая сера превращается в новую аллотропическую модификацию, обладающую высокой электропроводностью и поэтому названную металлической серой. обстоятельное исследование аллотропии серы было проведено Эрметсэ [1487—1489].

При 388,4° К моноклиническая сера плавится. До 432° К сера представляет собой желтую легкоподвижную жидкость, состоящую из кольцевых молекул S<sub>8</sub>. Выше 432° К жидкая сера буреет, вязкость ее резко возрастает, что объясняется разрывом кольцевых молекул S<sub>8</sub> и появлением цепочечных молекул того же состава (см. [1675, 2481, 3621]). Примерно с 460° К вязкость серы с увеличением температуры прогрессивно убывает, и около 670° К жидкость, сохраняя бурю окраску, снова становится подвижной вплоть до точки кипения (717,8° К). Уменьшение вязкости жидкой серы начиная с 460° К объясняется разрывом цепочечных молекул S<sub>8</sub> и появлением цепочечных молекул с меньшим числом атомов серы. При резком охлаждении жидкой серы образуются разные виды аморфной серы [3621]. Они термодинамически неустойчивы и при нормальных условиях превращаются в ромбическую модификацию кристаллической серы.

Наиболее тщательные калориметрические исследования термодинамических свойств элементарной серы в конденсированных состояниях выполнены Истманом и Мак-Гавоком [1441] (от 13 до 376° К) и Уэстом [4213] (от 298 до 678° К). Измерения теплоемкости жидкой серы (до 693° К) производились в работах [908, 1544, 3110]. Следует заметить, что данные о термодинамических свойствах ромбической серы приводятся в обзоре Уэста [4217] и в статьях Брэдли [887], Ги [1675] Эванса и Уагмана [1516] и моноклинической серы — в работе Брэдли [887].

Состав паров серы при не очень высоких температурах весьма сложен. Экспериментально установлено что в них содержатся кольцевые молекулы S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub>, молекулы S<sub>2</sub> и атомы S. Как показали результаты измерений плотности паров серы, полученные Нейманом [3057], пары серы над конденсированными фазами, а также в отсутствие конденсированных фаз до 1000° К состоят преимущественно из молекул S<sub>8</sub>. Исследования плотности паров серы при более высоких температурах [3318, 2438, 909] привели к выводу, что в них содержатся также молекулы S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>2</sub><sup>2</sup>. При суммарном давлении пара в 1 атм и температуре 1300° К пары серы состоят преимущественно из молекул S<sub>2</sub>, а при 2500° К и выше — из атомов S.

Молекулярные и термодинамические свойства восьмиатомной серы в газообразном состоянии рассмотрены Гатри, Скоттом и Уоддингтоном [1902] и Лафтом [2678]. В работе

<sup>1</sup> Следует отметить, что Шенк [3621] оспаривает существование пурпурной серы.

<sup>2</sup> Масс-спектрометрический анализ состава паров серы был выполнен Брадтом, Молером и Дайблером [890].

Лафта [2678] рассмотрены молекулярные и термодинамические свойства  $S_4$ ,  $S_6$  и оценены значения молекулярных и термодинамических постоянных для ненаблюдавшихся кольцевых молекул  $S_3$ ,  $S_5$ ,  $S_7$  и бирадикалов (открытых цепей)  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_6$  и  $S_8$ . Расчеты состава паров серы проведенные Лафтом с учетом молекул серы различной атомности, показали что помимо известных молекул  $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$ , в парах серы следует ожидать присутствия заметных количеств кольцевых молекул  $S_3$ ,  $S_5$ ,  $S_7$ . Согласно этим расчетам, содержание бирадикалов в парах серы незначительно. Лафт показал также, что дальнейшая полимеризация серы с образованием молекул более сложного состава, чем  $S_8$ , энергетически невыгодна и не должна иметь место.

В настоящем Справочнике рассматриваются только одноатомная и двухатомная сера ( $S$  и  $S_2$ ) — основные компоненты пара при высоких температурах.

Известны семь окислов серы:  $SO$ ,  $S_2O$ ,  $S_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $S_2O_7$  и  $SO_4$ . При нормальных условиях основными окислами серы являются двуокись и трехокись серы —  $SO_2$  и  $SO_3$ , при высоких температурах — двуокись и одноокись серы —  $SO_2$  и  $SO$ . В некоторых условиях возможно образование полуокиси серы  $S_2O$ . В настоящем Справочнике из окислов серы рассматриваются только  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  и  $S_2O$ . Другие окислы серы —  $S_2O_3$ ,  $S_2O_7$ ,  $SO_4$  — малоустойчивые и плохо изученные соединения, образующиеся в специальных условиях, в газообразном состоянии неизвестны.

В работах [3017, 3103] выдвинуто предположение о существовании наряду с обычной формой молекулы  $SO_2$  изомерной формы  $SOO$ , близкой по типу к молекуле озона. На основании этого предположения удалось объяснить происхождение ряда полос в спектрах взрыва смесей  $CS_2 + O_2$  [3017] и импульсного фотолиза  $SO_2$  и  $SO_3$  [3103]. В связи с этим представляет интерес проведение дальнейших экспериментальных исследований, которые могли бы подтвердить или опровергнуть это предположение.

В настоящем Справочнике рассматриваются только простейшие гидриды серы — сероводород  $H_2S$  и гидросульфил  $HS$ . Известны также высшие гидриды серы —  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_4$  и др. Однако все эти соединения непрочные и при высоких температурах легко разлагаются.

Среди простейших соединений серы с кислородом и водородом наиболее изучена серная кислота  $H_2SO_4$ . Однако в газообразном состоянии это соединение мало устойчиво и легко диссоциирует на  $SO_3$  и  $H_2O$ . Константа равновесия соответствующей реакции измерена Боденштейном и Катаяма [852] в интервале температур от 598 до 756° К.

Другие кислоты серы в газообразном состоянии еще менее стабильны, чем  $H_2SO_4$ , и не исследовались.

Экспериментально установлено существование четырех соединений серы со фтором:  $S_2F_2$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$  и  $S_2F_{10}$ . Наиболее прочным из них является шестифтористая сера  $SF_6$ . В настоящем Справочнике рассматриваются  $SF_4$ ,  $SF_6$ ,  $SF$  и  $SF_2$ . Последние, по-видимому, должны образовываться при диссоциации  $SF_4$  и  $SF_6$ .

Помимо перечисленных выше соединений, в Справочнике рассматриваются также два оксифторида серы —  $SOF_2$  и  $SO_2F_2$ . Другие соединения серы со фтором в Справочнике не рассматриваются, так же как и соединения серы с хлором, бромом и йодом.

Соединения серы с другими элементами рассматриваются в главах XIV (NS), XV (PS) и XXI (CS, COS,  $CS_2$ ).

При рассмотрении молекулярных постоянных серы и ее соединений во всех случаях, когда не оговорено противное, имеются в виду изотопные модификации молекул содержащие наиболее распространенный изотоп серы  $S^{32}$ .

#### § 48. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**S.** Атом серы в основном состоянии  $^3P_2$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . В табл. 77 приведены уровни энергии атома серы [2941], соответствующие указанной электронной конфигурации.

Энергии возбуждения состояний атома серы, соответствующих иным электронным конфигурациям, согласно [2941], превосходят  $50\,000\text{ см}^{-1}$ . В настоящем Справочнике эти электронные состояния атома серы не рассматриваются.

## Уровни энергии атома серы

| Номер<br>уровня | Состояние                   |         | Стати-<br>стичес-<br>кий<br>вес | Энергия,<br>$см^{-1}$ |
|-----------------|-----------------------------|---------|---------------------------------|-----------------------|
|                 | электронная<br>конфигурация | терм    |                                 |                       |
| 0               | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  | $^3P_2$ | 5                               | 0,0                   |
| 1               | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  | $^3P_1$ | 3                               | 396,8                 |
| 2               | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  | $^3P_0$ | 1                               | 573,6                 |
| 3               | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  | $^1P_2$ | 5                               | 9239,0                |
| 4               | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  | $^1S_0$ | 1                               | 22181,4               |

$S_2$ . Спектр молекулы  $S_2$  изучался многими исследователями в видимой и в ультрафиолетовой областях. Наиболее полно исследована система полос  $C^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$ , расположенная в области  $14\,000\text{—}41\,000\text{ см}^{-1}$  ( $7110\text{—}2400\text{ \AA}$ ). В литературе имеются указания также на существование ряда других систем полос  $S_2$  [1318а, 3484а, 3484б, 2037, 2730, 2731, 3936а]. Однако из них лишь две системы полос, расположенные в области вакуумного ультрафиолета [2730, 2731], удалось проанализировать и отнести к переходам типа  $^3\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ .

Впервые анализ колебательной структуры системы  $C^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  был выполнен Розеном [3480] по кантам полос в спектрах поглощения и в спектрах флюоресценции паров серы. Результаты этого анализа были уточнены Фаулером и Вайдья [1586], которые измерили в эмиссионном спектре  $S_2$  положения кантов полос, соответствующих  $v' \leq 18$  и  $v'' \leq 30$ . Вследствие малой дисперсии спектрографов вращательная структура полос  $S_2$  в работах [3480, 1586] не исследовалась. В дальнейшем она была изучена на спектрографах с большой дисперсией Ноде и Кристи [1105, 3024—3027, 3034], Ольссоном [3136—3140] и Икеноуэ [2164]. В ранних исследованиях Ноде и Кристи [3027, 1105] для  $B_e''$  и  $B_e'$  были получены ошибочные значения ( $B_e'' = 0,409$ ,  $B_e' = 0,319\text{ см}^{-1}$ ), что было обнаружено Ольссоном [3136—3138]. Принятые в настоящем Справочнике значения постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$ ,  $D_e$  молекулы  $S_2$  в состояниях  $X^3\Sigma_g^-$  и  $C^3\Sigma_u^-$  (см. табл. 78) были определены Ноде [3024, 3026] на основании анализа вращательной структуры большого числа полос ( $v' \leq 7$ ,  $v'' = 2, 3, 4, 7, 8, 14, \dots, 27$ ), исследованных в работах Ноде и Кристи [1105, 3025—3027], Ольссона [3136—3140] и Вильсона (не опубликована). Эти же значения вращательных постоянных  $S_2$  для состояний  $X^3\Sigma_g^-$  и  $C^3\Sigma_u^-$  рекомендуются в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Равновесные значения вращательных постоянных  $S_2$  в состояниях  $X^3\Sigma_g^-$  и  $C^3\Sigma_u^-$  были вычислены также в работах [3140, 2164], однако полученные значения менее точны, чем в работе [3024], ввиду использования данных для меньшего числа полос.

Постоянные мультиплетного расщепления  $X^3\Sigma_g^-$ - и  $C^3\Sigma_u^-$ -состояний  $S_2$  определяли Ольссон [3140] и Ноде и Ферлегер [3034], выполнившие анализ мультиплетной структуры полос системы  $C^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  на основании соотношений Крамерса (см. уравнения (I.24а)). Наиболее полное исследование мультиплетного расщепления  $^3\Sigma$ -состояний  $S_2$  проведено Ноде и Ферлегером [3034]. Полученные этими авторами значения постоянных мультиплетного расщепления приведены в табл. 78. Анализ мультиплетной структуры полос  $S_2$  в системе  $C^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  на основании более точных уравнений Шлаппа (I.24) не проводился.

Значения колебательных постоянных  $S_2$  в состоянии  $C^3\Sigma_u^-$ , приведенные в табл. 78, были определены Ольссоном [3140] по кантам большого числа полос ( $v' \leq 5$ ,  $v'' \leq 37$ ) системы  $C^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ . При этом для основного электронного состояния  $S_2$  были получены следующие значения колебательных постоянных:  $\omega_e'' = 725,8$ ,  $\omega_e''x_e'' = 2,85\text{ см}^{-1}$ . В работе Ноде [3026] приводятся близкие значения колебательных постоянных для основного электронного состояния  $S_2$  ( $\omega_e'' = 725,68 \pm 0,01$ ,  $\omega_e''x_e'' = 2,852\text{ см}^{-1}$ ), вычисленные Вильсоном. Последние значения приняты Герцбергом [2020] и в справочнике [649], а также в настоящем Справочнике (см. табл. 78).

Принятые значения молекулярных постоянных S<sub>2</sub>, SO, SH и SF

| Молекула       | Состояние                                  | $T_e$                 | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$ | $B_e$             | $\alpha_1$         | $D_0$                  | $r_e$             |
|----------------|--|-----------------------|------------------|----------------|-------------------|--------------------|------------------------|-------------------|
|                |  | см <sup>-1</sup>      |                  |                |                   |                    |                        |                   |
| S <sub>2</sub> | X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> | 0 <sup>a</sup>        | 725,68           | 2,85           | 0,2955            | 0,0016             | 1,96·10 <sup>-7</sup>  | 1,889             |
|                | a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> <sup>-</sup> | 5000 <sup>b</sup>     | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> | 8000 <sup>b</sup>     | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | A <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub>              | 22000 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> | 23000 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | c <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> | 23500 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | C <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> | 31835 <sup>b</sup>    | 434,0            | 2,75           | 0,2919            | 0,0018             | —                      | 2,180             |
| SO             | X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>              | 0                     | 1148,19          | 6,116          | 0,72018           | 0,00562            | 1,133·10 <sup>-6</sup> | 1,482             |
|                | a <sup>1</sup> Δ                           | 6500 <sup>b</sup>     | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | b <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>              | 11000 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | A <sup>3</sup> Δ                           | 28000 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | B <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>              | 29000 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | c <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>              | 30000 <sup>b</sup>    | —                | —              | —                 | —                  | —                      | —                 |
|                | C <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>              | 41628,7               | 630,4            | 4,79           | 0,5020            | 0,0062             | 1,280·10 <sup>-6</sup> | 1,775             |
| SH             | X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>              | 0 <sup>г</sup>        | 2692             | 47,6           | 9,607             | 0,292              | 4,80·10 <sup>-4</sup>  | 1,3407            |
|                | A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>              | 31033,03 <sup>д</sup> | 1979,8           | 97,65          | 8,521             | 0,464 <sup>е</sup> | 6,66·10 <sup>-4ж</sup> | 1,4230            |
| SF             | X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>              | 0                     | 810 <sup>б</sup> | —              | 0,55 <sup>б</sup> | —                  | —                      | 1,61 <sup>б</sup> |

<sup>a</sup>  $\epsilon = -23,7$  см<sup>-1</sup>,  $\gamma = +0,06$  см<sup>-1</sup>.

<sup>б</sup> Оценка.

<sup>в</sup>  $\epsilon = -26,4$  см<sup>-1</sup>,  $\gamma = +0,12$  см<sup>-1</sup>.

<sup>г</sup>  $A_0 = -376,96$  см<sup>-1</sup>.

<sup>д</sup>  $\gamma_0 = 0,313$  см<sup>-1</sup>.

<sup>е</sup>  $\alpha_2 = -0,022$  см<sup>-1</sup>.

<sup>ж</sup> Согласно [2259a],  $D_e = 6,36 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> и  $\beta_1 = 0,60 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.

Принятые значения колебательных постоянных основного электронного состояния S<sub>2</sub> хорошо описывают 30 нижних уровней колебательной энергии этой молекулы (см. [1668], стр. 246). Однако экстраполяция колебательных уровней по этим постоянным приводит к слишком высокому значению диссоциационного предела ( $D_0 = 45830$  см<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>. Поэтому для удовлетворительного описания высоких уровней колебательной энергии X<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> - состояния S<sub>2</sub> в выражение для G<sub>0</sub>(v) необходимо ввести члены, пропорциональные третьей и более высоким степеням v.

Система полос C<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> — X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> молекулы S<sub>2</sub> весьма сходна с системой полос Шумана — Рунге молекулы O<sub>2</sub> (см. стр. 166). Важно отметить, что среди изученных систем полос O<sub>2</sub> только система Шумана — Рунге не является запрещенной, остальные системы полос O<sub>2</sub> запрещены соответствующими правилами отбора и наблюдались в поглощении лишь при использовании толстых слоев поглощающего вещества, а в испускании — при особых усло-

<sup>1</sup> Энергия диссоциации молекулы S<sub>2</sub> равна  $29\,930 \pm 180$  см<sup>-1</sup> (см. стр. 339).

виях возбуждения. Создание подобных условий для паров серы связано, однако, с преодолением больших экспериментальных трудностей.

Попытки получить в спектре поглощения  $S_2$  системы полос, соответствующие запрещенным переходам, предпринимались Герцбергом и Мунди [2037]. Доведя длину оптического пути в парах серы до 6 м, Герцберг и Мунди обнаружили ранее неизвестные полосы поглощения, простирающиеся до 8700 Å. Однако вследствие малой дисперсии прибора анализ этих полос выполнить не удалось. Слабая система полос  $S_2$  в инфракрасной области была обнаружена Дезирамом и Дюшеном [1318а] в спектре испускания. Розен и Буфффио [3484а] получили эту систему полос на приборе с большей дисперсией, что позволило им измерить канты семи полос. Последние Розен и Буфффио расположили в таблицу Деландра и нашли:  $\nu_{00} = 13\,327$ ,  $\omega'_e = 990$ ,  $\omega''_e = 487\text{ см}^{-1}$ . Однако в работе [3484а] не приводится каких-либо предположений об электронных состояниях  $S_2$ , переходы между которыми соответствовали бы этой системе полос. Впоследствии наблюдавшаяся в работах [1318а, 3484а] система полос  $S_2$  не исследовалась.

Ввиду сходства строения валентных электронных оболочек молекул  $O_2$  и  $S_2$  можно предполагать, что и электронные состояния этих молекул (по крайней мере низшие) должны быть сходными. В случае  $O_2$  между электронными состояниями  $X^3\Sigma_g^-$  и  $C^3\Sigma_u^-$  располагается еще пять электронных состояний:  $a^1\Delta_g^-$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^+$  и  $c^1\Sigma_u$  (см. табл. 19). Весьма вероятно, что и молекула  $S_2$  имеет подобные электронные состояния<sup>1</sup>.

Вопрос о соответствии значений энергий возбуждения однотипных электронных состояний изоэлектронных двухатомных молекул был рассмотрен Шифриным [463] (см. стр. 53). В табл. 78 приведены значения энергий возбуждения электронных состояний  $a^1\Delta_g^-$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^+$  и  $c^1\Sigma_u$  молекулы  $S_2$ , вычисленные на основании соотношения (I.31), предложенного Шифриным, и принятых в настоящем Справочнике значений энергий возбуждения соответствующих состояний молекулы  $O_2$  и значений  $r_e(O_2, X^3\Sigma_g^-)$  и  $r_e(S_2, X^3\Sigma_g^-)$ . Погрешности вычисленных таким образом значений энергий возбуждения электронных состояний  $S_2$ , не наблюдавшихся в спектрах, могут быть оценены в  $\pm 1000\text{ см}^{-1}$ . Следует заметить, что вычисленное по формуле (I.31) значение  $T_e(S_2, C^3\Sigma_u^-)$  отличается от экспериментального (приведенного в табл. 78) всего лишь на  $15\text{ см}^{-1}$ .

Ранее в литературе высказывалось предположение [1176], что молекула  $S_2$  может иметь возбужденное электронное состояние  $^1\Sigma_g^+$ , причем энергия этого состояния оценивалась в  $2500\text{ см}^{-1}$ . Расчеты равновесия  $2SO \rightleftharpoons \frac{1}{2}S_2(^1\Sigma_g^+) + SO_2$ , выполненные Цейзе [4383], показали, что первое возбужденное электронное состояние  $S_2$  должно быть расположено выше, чем это предполагалось в работе [4383], в согласии с принятыми в настоящем Справочнике значениями энергий низших электронных состояний  $S_2$ .

В далекой ультрафиолетовой области обнаружены системы полос  $S_2$  в спектрах поглощения [2730, 2731] и испускания [3936а]. В области длин волн 1600—1900 Å две системы полос в спектре поглощения  $S_2$  были исследованы Медером [2730, 2731], который обозначил их как системы  $C$  и  $D$ . Эти системы полос соответствуют переходам из возбужденных электронных состояний с энергиями возбуждения ( $T_e$ ), равными 55 598 и 58 707,2  $\text{см}^{-1}$ , в основное электронное состояние  $X^3\Sigma_g^-$ . В книге Герцберга [2020] и в справочнике [649] принято, что эти состояния являются  $^3\Pi_u$ -состояниями. В работе [2730] Медером был проведен анализ колебательной структуры систем  $C$  и  $D$  и для соответствующих возбужденных состояний  $S_2$  найдены значения колебательных постоянных. Танака и Огава [3936а] в спектре испускания  $S_2$  наблюдали две системы полос почти в той же области, что и Медер (1700—2000 Å). Проведенный ими анализ показал, что в этих системах верхние состояния являются весьма близкими, а нижнее состояние — общее, по всей вероятности основное  $X^3\Sigma_g^-$ -состояние молекулы  $S_2$ . Верхние электронные состояния в системах, обнаруженных в работе [3936а], весьма

<sup>1</sup> Указаниями на наличие электронных состояний  $S_2$  с энергиями возбуждения, меньшими энергии возбуждения состояния  $C^3\Sigma_u^-$ , служат также сообщения о наблюдении полос  $S_2$  в инфракрасной [1318а, 3484а, 2037] и видимой [3484в] частях спектра и наличие соответствующих электронных состояний у молекул  $Se_2$  и  $Te_2$  (см. [2020, 649]).

близки к возбужденным электронным состояниям  $^3\Pi_u$ , найденным Медером. Тип этих состояний Танака и Огава не смогли установить.

**SO.** В спектре SO детально изучена только одна система полос  $C^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ , расположенная в области длин волн от 2200 до 4000 Å. Другие системы полос в спектре SO не наблюдались.

Впервые систему полос  $C^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$  наблюдали Лоутэр [2665] и Джонсон и Камерон [2264] в спектре электрического разряда через  $SO_2$ . В дальнейшем ее детально исследовали Генри и Вольф [1991] и Мартин [2787]. Принадлежность наблюдавшихся в работах [2264, 2665] полос молекуле SO была доказана Генри и Вольфом [1991]. Эти исследователи на призменных спектрографах со средней дисперсией наблюдали 39 полос системы  $C^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$  и по кантам полос провели анализ колебательной структуры. Вращательная структура полос SO в работе [1991] была разрешена недостаточно, для того чтобы ее можно было проанализировать. Мартин [2787] получил спектр SO с полностью разрешенной вращательной структурой семи полос во втором порядке вогнутой дифракционной решетки и показал, что он принадлежит переходам между двумя состояниями  $^3\Sigma$  молекулы SO. В работе [2787] было принято предложенное Генри и Вольфом отнесение полос SO, согласно которому полосы, исследованные Мартиным, соответствовали значениям  $v' = 0, v'' = 4, 5, \dots, 9$  и  $v' = 1, v'' = 4$ . Мартин измерил также положения кантов семи полос, соответствующих  $v' \leq 3$  и  $v'' = 3, 4$  (по нумерации Генри и Вольфа). обстоятельный анализ результатов этих измерений позволил Мартину определить значения колебательных и вращательных постоянных SO в состояниях  $X^3\Sigma^-$  и  $C^3\Sigma^-$ , которые до 1959 г. считались вполне надежными и были рекомендованы в книге Герцберга [2020] и справочнике [649].

В работе [2787] удалось разрешить триплетное расщепление линий полос 0—6, 0—7, 0—8, 0—9, 0—10, 0—11, 1—6, соответствующих  $K > 30$  и  $K < 13$ . Однако анализ расщепления был проведен лишь для линий полосы 0—10, соответствующих  $K < 13$ , так как в остальных случаях мешало наложение линий разных ветвей. Мартин нашел, что последовательное применение соотношений Крамерса (I.24a) (см. стр. 50) не позволяет дать удовлетворительного описания триплетного расщепления отдельных линий SO в системе  $C^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ . По-видимому, в данном случае более успешным было бы применение уравнений Шлаппа (I. 24).

В прошлом неоднократно предпринимались попытки получить спектр поглощения SO. Одно время считалось, что спектр поглощения SO наблюдается в парах вещества, образующегося при конденсации продуктов разложения  $SO_2$  в электрическом разряде. Однако в дальнейшем было показано, что наблюдавшийся спектр принадлежит полуокиси серы  $S_2O$  (см. стр. 320). Хиксом [2067] была предпринята безуспешная попытка получить спектр поглощения SO при нагревании смеси серы и кислорода до  $1100^\circ$ .

Впервые спектр поглощения SO наблюдали Майерсон, Тейлор и Ханст [3017] при спектроскопическом изучении взрывов смесей  $CS_2 + O_2$ . Авторы работы [3017] измерили канты 12 полос SO, соответствующих  $v' \leq 3$  и  $v'' = 1, 2, 3, 4, 5^1$ , и определили положения девяти вращательных линий полосы 1—4. Результаты этих измерений оказались в полном согласии с результатами соответствующих измерений в эмиссионном спектре [1991, 2787]. Сравнение результатов исследований спектров поглощения и испускания SO позволило Майерсону, Тейлору и Хансту показать, что нижнее электронное состояние  $^3\Sigma^-$  системы  $^3\Sigma^- - ^3\Sigma_g^-$  является основным состоянием молекулы SO.

Впоследствии спектр поглощения SO был получен Норришем и Олдершоу [3103] при изучении импульсного фотоллиза  $SO_2$  и  $SO_3$ . В спектре, снятом на приборе со средней дисперсией, они наблюдали 23 полосы SO в области длин волн 2220—2830 Å, из которых 15 полос, расположенных в области 2220—2510 Å, ранее не наблюдались. Норриш и Олдершоу нашли, что положения кантов этих полос не могут быть описаны колебательными постоянными, найденными в работе [2787], и не могут быть согласованы с нумерацией полос, принятой в работах Генри и Вольфа и Мартина. Заново выполненный анализ колебательной структуры системы полос  $C^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$  с учетом результатов измерений спектра поглощения и данных, полученных при изучении спектра испускания SO [1991, 2787], позволил Норри-

<sup>1</sup> Согласно отнесению Генри и Вольфа [1991].

шу и Олдершоу показать, что нумерация полос системы  $C^3\Sigma - X^3\Sigma$ , принятая в работах [1991, 2787], ошибочна. Действительные значения  $\nu''$  оказались на две единицы больше, чем это предполагалось в работах [1991, 2787]. Следует заметить, что в эмиссионных спектрах SO прогрессии, соответствующие переходам на уровни  $\nu'' = 0$  и 1, практически не наблюдались вследствие того, что они имели очень слабую интенсивность.

В связи с изменением нумерации уровней колебательной энергии SO для состояния  $X^3\Sigma_g$ , Норриш и Олдершоу [3103] вычислили новые значения колебательных и вращательных постоянных  $X^3\Sigma^-$  и  $C^3\Sigma^-$  состояний SO на основании результатов всех исследований системы полос  $C^3\Sigma - X^3\Sigma$ . Вычисленные Норришем и Олдершоу [3103] значения молекулярных постоянных SO для состояний  $X^3\Sigma^-$  и  $C^3\Sigma^-$  приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 78.

Молекулы SO, S<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> изостеричны. Ввиду этого следует ожидать, что они имеют однотипные нижние электронные состояния. Действительно, основные электронные состояния всех этих молекул являются состояниями типа  $X^3\Sigma^-$ . Хорошо изучено также возбужденное электронное состояние  $C^3\Sigma^-$  этих молекул, причем значения энергий возбуждения этого состояния для SO, S<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> удовлетворяют эмпирическому соотношению (I.31), предложенному Шифриным [463]. Для O<sub>2</sub>, помимо электронных состояний  $X^3\Sigma^-$  и  $C^3\Sigma^-$ , известны еще три синглетных и два триплетных электронных состояния, энергии возбуждения которых меньше энергии возбуждения состояния  $C^3\Sigma^-$  (см. табл. 19). В настоящем Справочнике принимается, что молекула SO, помимо изученных по спектрам двух электронных состояний  $X^3\Sigma^-$  и  $C^3\Sigma^-$ , имеет состояния, однотипные упомянутым выше электронным состояниям O<sub>2</sub>, энергии возбуждения которых меньше, чем энергия возбуждения состояния  $C^3\Sigma^-$ . Значения энергий возбуждения этих состояний, вычисленные по соотношению (I.31) и соответствующим данным для O<sub>2</sub> (см. табл. 19) и SO (для состояния  $X^3\Sigma^-$ ), приведены в табл. 78. Погрешности оцененных таким образом значений энергии возбуждения не наблюдавшихся электронных состояний SO могут быть оценены в  $\pm 1000 \text{ см}^{-1}$ .

**SH.** В спектре радикала SH исследовалась только одна система полос  $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$ , расположенная в области длин волн 3200—3700 Å. Впервые спектр радикала SH получили Льюис и Уайт [2606] в поглощении при импульсном радиочастотном разряде через H<sub>2</sub>S. Эти авторы наблюдали две подполосы 0—0, соответствующие переходам  $^2\Sigma^- \leftarrow ^2\Pi_{1/2}$  и  $^2\Sigma^- \leftarrow ^2\Pi_{3/2}$ . Выполненный ими анализ вращательной структуры подполосы  $^2\Sigma^- \leftarrow ^2\Pi_{1/2}$  показал, что  $^2\Pi$ -состояние SH является обращенным. В дальнейшем подполосы 0—0 системы  $^2\Sigma^- \leftarrow ^2\Pi$  радикала SH наблюдали в спектре испускания Гейдон и Уайтингам [1671], Дайн и Стайл [1438] и Лич [2573]. Личем [2573] был выполнен анализ вращательной структуры полосы 0—0 и определены значения вращательных постоянных для  $^2\Pi$ - и  $^2\Sigma^-$ -состояний, близкие к значениям соответствующих постоянных, найденных Льюисом и Уайтом [2606].

В работе [2574] Лич сообщил о том, что в спектре разряда через H<sub>2</sub>S и D<sub>2</sub>S ему удалось наблюдать полосы 0—0 и 0—1 радикала SH и полосы 0—0, 0—1 и 0—2 радикала SD. По кантам полос SD Лич [2574] определил значения колебательных постоянных основного электронного состояния SD ( $\omega_e'' = 1933$ ,  $\omega_e''x_e'' = 24,5 \text{ см}^{-1}$ ), на основании которых по соотношениям (I.43) были вычислены колебательные постоянные для основного электронного состояния SH. Последние приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 78. Колебательные постоянные SH, определенные Личем в работе [2574], хорошо согласуются со значениями этих величин, найденными при помощи эмпирических соотношений [2575, 441].

Полосы 0—0, 1—0 и 2—0 радикалов SH и SD были исследованы по спектрам поглощения, полученным при импульсном фотолизе H<sub>2</sub>S и D<sub>2</sub>S [3301, 3356, 22596]. Впервые таким методом полосы 0—0 и 1—0 радикалов SH и SD были получены Портером [3301] с частично разрешенной вращательной структурой на призменном спектрографе. По этим данным Портер вычислил весьма приближенные значения колебательных постоянных SH в состояниях  $A^2\Sigma$  и  $X^2\Pi$ . В дальнейшем полосы 0—0 и 1—0 радикалов SH и SD были получены методом импульсного фотолиза Рамзи [3356] с хорошо разрешенной вращательной структурой во втором порядке спектрографа с 21-футовой решеткой. Джонс и Рамзи [22596] тем же методом получили полосы 2—0 этих радикалов в четвертом порядке аналогичного спектрографа.

Рамзи [3356] выполнил детальный анализ вращательной структуры полос 0—0 и 1—0 и определил точные значения вращательных постоянных ( $B_0$  и  $D_0$ ) и постоянных спин-орбитальной связи ( $A_0$  и  $\gamma_0$ ) для состояний  $X^2\Pi_i$  и  $A^2\Sigma^+$  радикалов SH и SD, а также энергию возбуждения  $A^2\Sigma^+$ -состояний этих радикалов и значения постоянных  $\Delta G_{1/2}$  и  $\alpha_1$  для этих состояний. На основании этих данных Рамзи вычислил приближенные значения постоянных  $\nu_e$ ,  $\omega'_e$ ,  $\omega''_e x'_e$ ,  $\omega''_e$ ,  $\omega''_e x''_e$ ,  $B''_e$  и  $\alpha''_1$  радикалов SH и SD, используя соотношения (I.43), приближенное соотношение (I.38), а также предположение, что  $\nu_e(\text{SH}) = \nu_e(\text{SD})$ . Анализ вращательной структуры полос 2—0 радикалов SH и SD, выполненный Джонсом и Рамзи [2259б], существенно дополнил данные, полученные ранее Рамзи [3356], что позволило этим исследователям определить значения молекулярных постоянных SH и SD в  $A^2\Sigma^+$ -состоянии без применения соотношений (I.43).

Принятые в настоящем Справочнике значения молекулярных постоянных SH в  $X^2\Pi_i$ - и  $A^2\Sigma^+$ -состояниях приведены в табл. 78. Колебательные постоянные SH в  $X^2\Pi_i$ -состояниях, приведенные в табл. 78, как уже указывалось, приняты по данным Лича [2574], а вращательные постоянные  $B_e$  и  $\alpha_1$  вычислены Хачкуровым [441] по данным работ [3356] и [2574] с учетом корреляции значений молекулярных постоянных двухатомных гидридов и дейтеридов элементов второго и третьего периодов таблицы Менделеева. Приведенное в табл. 78 значение постоянной  $D_0$  для  $X^2\Pi_i$ -состояния SH определено Рамзи [3356]. Молекулярные постоянные SH в  $A^2\Sigma^+$ -состоянии, приведенные в табл. 78, определены Джонсом и Рамзи [2259а] на основании результатов анализа вращательной структуры полос 0—0, 1—0 [3356] и 2—0 [2259б]. Приведенное в табл. 78 значение энергии возбуждения  $A^2\Sigma^+$ -состояния SH основано на величине  $\nu_{00} = 30662,42 \text{ см}^{-1}$ , определенной в работе Рамзи [3356], и принятых в этой таблице значений колебательных постоянных SH в состояниях  $X^2\Pi_i$  и  $A^2\Sigma^+$ .

**SF.** Спектр двухатомного радикала SF не наблюдался. Тем не менее изучение закономерностей в значениях постоянных двухатомных молекул позволяет предсказать приближенные значения молекулярных постоянных SF.

Основное электронное состояние радикала SF должно быть таким же, как и у изостерических радикалов ClO, OF, OH, SH, т. е. состоянием  $^2\Pi_i$ . Сравнение молекулярных постоянных двухатомных фторидов элементов второго и третьего периодов, а также привлечение данных для соответствующих связей в многоатомных фторидах тех же элементов позволяет оценить значения межатомного расстояния и силовой постоянной радикала SF:  $r_e = 1,60 \pm \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $k_e = (4,6 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Указанным значениям постоянных  $r_e$  и  $k_e$  соответствуют значения постоянных  $B_e$  и  $\omega_e$ , приведенные в табл. 78 и принятые в настоящем Справочнике. Погрешность принятого значения частоты колебаний SF оценивается в  $\pm 30 \text{ см}^{-1}$  и постоянной  $B_e$  — в  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ .

**SO<sub>2</sub>.** Молекула двуокиси серы нелинейная, симметричная (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ), имеет три основные частоты, активные как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Результаты исследований инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния SO<sub>2</sub>, полученные до 1944 г., рассмотрены Герцбергом [152]. Этими исследованиями был охвачен узкий участок спектра SO<sub>2</sub> от 500 до 2500  $\text{см}^{-1}$ . Вращательная структура полос была разрешена только в работе Баркера [637], согласно измерениям которого основные частоты SO<sub>2</sub> равны:  $\nu_1 = 1151,38$ ,  $\nu_2 = 517,84$ ,  $\nu_3 = 1361,50 \text{ см}^{-1}$ .

Позднее Шелтон Нильсен и Флетчер [3699, 3700, 3077] исследовали инфракрасный спектр поглощения двуокиси серы в области 450—5500  $\text{см}^{-1}$ , в которой наблюдали 17 полос SO<sub>2</sub>. Однако лишь для семи полос <sup>1</sup> им удалось разрешить и проанализировать вращательную структуру. Для нахождения колебательных постоянных SO<sub>2</sub> Шелтон, Нильсен и Флетчер аппроксимировали волновые числа центров исследованных полос квадратичным относительно колебательных квантовых чисел полиномом. Значения колебательных постоянных SO<sub>2</sub>, полученные Шелтоном, Нильсеном и Флетчером [3699, 3700], приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 79.

<sup>1</sup>  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, 2\nu_1, 2\nu_3, \nu_1 + \nu_3, \nu_2 + \nu_3$ .

Основные частоты  $\text{SO}_2^1$ , по данным этих авторов, равны:  $\nu_1=1151,38$ ,  $\nu_2=517,69$ ,  $\nu_3=1361,76 \text{ см}^{-1}$ .

Точность приведенных в табл. 79 значений колебательных постоянных  $\text{SO}_2$  невысока так как в работах [3699, 3700] они были определены по центрам полос, а не по нулевым линиям и при их нахождении не была принята во внимание возможность наличия резонансных

Таблица 79

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{SO}_2$  ( $\sigma = 2$ )

| Постоянная | Значение | Постоянная | Значение | Постоянная | Значение |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| $\omega_1$ | 1167,60  | $x_{22}$   | -3,00    | $x_{13}$   | -13,71   |
| $\omega_2$ | 526,27   | $x_{33}$   | -5,17    | $A_{000}$  | 2,02740  |
| $\omega_3$ | 1380,91  | $x_{12}$   | -2,05    | $B_{000}$  | 0,344179 |
| $x_{11}$   | -3,99    | $x_{23}$   | -3,90    | $C_{000}$  | 0,293534 |

взаимодействий между колебательными состояниями  $\text{SO}_2$ . Судя по величинам расхождений между экспериментальными и вычисленными значениями центров полос, погрешности приведенных в табл. 79 частот нормальных колебаний  $\text{SO}_2$  могут составлять  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  и постоянных ангармоничности — от 0,5 до  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для семи полос  $\text{SO}_2$  с разрешенной вращательной структурой (см. примечание на стр. 316) Шелтон, Нильсен и Флетчер [3699] провели приближенный анализ вращательной структуры с учетом того, что молекула  $\text{SO}_2$  близка к симметричному волчку. Это дало возможность авторам работы [3699] найти приближенные значения разностей  $A_{v_1v_2v_3} - B_{v_1v_2v_3}$  для колебательных состояний (100), (010), (200) и значения постоянной  $B_{v_1v_2v_3}$  для состояний (001) (101) и (011)<sup>2</sup>.

Чисто вращательный спектр  $\text{SO}_2$  расположен в микроволновой области. Впервые микроволновой спектр  $\text{SO}_2$  исследовали Дейли, Гольден и Вильсон [1244], которые определили частоты 11 переходов между высокими уровнями вращательной энергии. На основании соответствующих формул квантово-механической теории жесткого ротатора и приближенного учета эффекта центробежного растяжения эти авторы определили значения структурных параметров молекулы  $\text{SO}_2$ , согласующиеся с результатами электронографических исследований [517]. Однако рассчитанные в работе [1244] значения частот вращательных переходов  $\text{SO}_2$  оказались в плохом соответствии с наблюдаемыми значениями. Это побудило Сирвеца [3752] заново исследовать ту же область микроволнового спектра  $\text{SO}_2$  и более точно учесть влияние центробежного растяжения при анализе результатов измерений. По этим данным он определил значения главных моментов инерции молекулы  $\text{SO}_2$  для основного колебательного состояния.

Крابل и Смит [1208] измерили частоты шести вращательных переходов, соответствующих  $\Delta J=0$  и  $+1$ , между низшими уровнями вращательной энергии ( $J=0-7$ ). Для этих уровней влияние центробежного растяжения молекулы незначительно, ввиду чего авторы

<sup>1</sup> Здесь под  $\text{SO}_2$  понимается основная изотопная модификация молекулы двуокиси серы —  $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ . В работах [3699, 3700] приводятся также приближенные значения частот нормальных колебаний молекулы  $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$  ( $\omega_1 = 1165,2$ ,  $\omega_2 = 519,3$ ,  $\omega_3 = 1363,4 \text{ см}^{-1}$ ). Известны также основные частоты молекул  $\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$  ( $\nu_1 = 1122$ ,  $\nu_2 = 506,8$ ,  $\nu_3 = 1341 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{S}^{32}\text{O}_2^{18}$  ( $\nu_3 = 1316 \text{ см}^{-1}$ ), найденные Поло и Вильсоном [3295] по инфракрасным спектрам соответствующих соединений.

<sup>2</sup> Использование значений разностей  $A_{v_1v_2v_3} - B_{v_1v_2v_3}$  и постоянной  $B_{v_1v_2v_3}$ , полученных в работе [3699] для указанных колебательных состояний, а также найденных по микроволновому спектру  $\text{SO}_2$  значений  $A_{000}$ ,  $B_{000}$ ,  $C_{000}$  приводит к следующим приближенным значениям (в  $\text{см}^{-1}$ ) постоянных колебательно-вращательного взаимодействия:  $\alpha_1^A = 0,006$ ,  $\alpha_1^B \simeq \alpha_1^C = 0,0045$ ,  $\alpha_2^A = 0,002$ ,  $\alpha_2^B \simeq \alpha_2^C = 0,0015$ ,  $\alpha_3^A = 0,0065$ ,  $\alpha_3^B \simeq \alpha_3^C = 0,0032$ .

работы [1208] вычислили вращательные постоянные  $\text{SO}_2$  без учета поправок на центробежное растяжение. Найденные Краблом и Смитом значения вращательных постоянных  $\text{SO}_2$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 79. Значения соответствующих величин, рассчитанные по данным Сирвеца [3752], в пределах погрешности своего определения совпадают с принятыми в табл. 79.

Кайвелсон [2424] использовал результаты измерений микроволнового спектра  $\text{SO}_2$ , полученные Краблом и Смитом [1208] и Сирвецом [3752], и выведенное им и Вильсоном [2425] уравнение для уровней вращательной энергии нежестких асимметричных волчков (близких к симметричным) для вычисления вращательных и центробежных постоянных молекулы  $\text{SO}_2$ . Значения вращательных постоянных  $\text{SO}_2$ , вычисленные Кайвелсоном, в пределах погрешности определения также совпадают со значениями, найденными Краблом и Смитом [1208]<sup>1</sup>.

Приведенным в табл. 79 значениям вращательных постоянных соответствуют следующие значения структурных параметров молекулы  $\text{SO}_2$ :  $r_{\text{S-O}} = 1,4321 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O-S-O} = 119^\circ 21'$ .

Чисто вращательный инфракрасный спектр  $\text{SO}_2$  был получен Данти и Лордом [1260] в области 100—200  $\text{мк}$ . Результаты измерений инфракрасного спектра  $\text{SO}_2$  в указанной области и значения вращательных постоянных  $\text{SO}_2$ , определенные по микроволновым спектрам [2424], позволили авторам работы [1260] определить значение постоянной центробежного растяжения  $D_k = 7,61 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  в согласии со значением, вычисленным через силовые постоянные  $\text{SO}_2$ . В работе [1260] вычислены также значения двух других постоянных центробежного растяжения молекулы  $\text{SO}_2$ .

Известно большое число исследований электронных спектров  $\text{SO}_2$ . Соответствующие работы рассмотрены в обзорах Шпонер [3825, 3827], Уолша [4140] и Малликена [3002]. Ближайшими к основному ( $^1A_1$ ) электронному состоянию  $\text{SO}_2$ , согласно Уолшу [4140], являются состояния  $^1B_1$  и  $^1B_2$  с энергиями возбуждения, равными соответственно 25 775 и 29 622  $\text{см}^{-1}$  [2864, 2863].

$\text{SO}_3$ . Изучение спектров комбинационного рассеяния [1685], измерение дипольного момента [3804] и анализ результатов электронографических измерений [3170] однозначно показывают, что молекула  $\text{SO}_3$  — плоская симметричная, имеет структуру правильного равностороннего треугольника, в центре которого расположен атом серы и в вершинах — атомы кислорода (точечная группа симметрии  $D_{3h}$ ). Из принадлежности к точечной группе симметрии  $D_{3h}$  следует, что молекула  $\text{SO}_3$  должна иметь четыре основные частоты: одну частоту плоского симметричного колебания  $\nu_1$ , одну частоту неплоского колебания  $\nu_2$  и две дважды вырожденные частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$  соответствуют плоским колебаниям молекулы, причем  $\nu_3$  соответствует антисимметричному валентному колебанию, а  $\nu_4$  — деформационному колебанию. Частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  должны быть активны в спектре комбинационного рассеяния, а частоты  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  — в инфракрасном спектре.

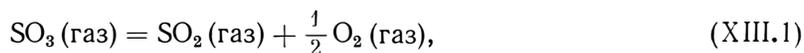
В ряде исследований изучался спектр комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы [808, 4083, 631, 1685]; однако спектр комбинационного рассеяния газа был получен только в работе [1685]. Инфракрасный спектр был получен как для жидкости, так и для газа [1684]. Спектры жидкой и газообразной трехокиси серы весьма значительно отличаются друг от друга. Это связано с тем, что пары трехокиси серы состоят из молекул  $\text{SO}_3$  [2578]; тогда как в жидкости, вследствие сильной полимеризации, наряду с молекулами  $\text{SO}_3$  содержатся сложные молекулы  $(\text{SO}_3)_n$  [1685].

Спектр комбинационного рассеяния газообразной трехокиси серы был получен Гердингом, Нейвелдом и Мюллером [1685], которые обнаружили в нем только одну линию при 1069  $\text{см}^{-1}$ , соответствующую интенсивной линии при 1068  $\text{см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы [808, 4083]. Принадлежность этой линии молекуле  $\text{SO}_3$  несомненна, и из поляризационных измерений [808, 4083] следует, что она соответствует частоте полностью симметричного колебания  $\nu_1$ .

<sup>1</sup> Микроволновой спектр  $\text{SO}_2$  исследовался также Вертеймером и Клуаром [4210, 4209], которые измерили частоты ряда новых вращательных переходов  $\text{SO}_2$ . Новые микроволновые данные, полученные в работах [4210, 4209], не использовались для уточнения значений молекулярных постоянных  $\text{SO}_2$ . Смит [3797] исследовал микроволновые спектры  $\text{S}^{34}\text{O}_2$  и  $\text{S}^{33}\text{O}_2$  и определил значения вращательных постоянных соответствующих молекул.

В отличие от спектра газа в спектре комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы Гердинг, Нейвелд и Мюллер [1685] обнаружили большое число линий в интервале от 120 до 1500  $см^{-1}$ . Для того чтобы выяснить, какие из этих линий принадлежат молекуле  $SO_3$ , авторы работы [1685] исследовали спектры комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы при разных температурах и спектры комбинационного рассеяния жидких смесей  $SO_3$  и  $SO_2$  с разным содержанием трехокиси серы. При этом оказалось, что в спектрах комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы по мере увеличения температуры возрастает интенсивность трех линий, соответствующих частотам 532, 1068 и 1389  $см^{-1}$ . Интенсивность этих же линий в спектрах комбинационного рассеяния смесей возрастает при уменьшении содержания в них двуокиси серы. Из этого наблюдения Гердинг, Нейвелд и Мюллер сделали вывод о том, что указанные три линии принадлежат молекуле  $SO_3$ . Измерения степени поляризации линий при 1389 и 532  $см^{-1}$  [4083, 631] показали, что они деполаризованы. Это дало основание авторам работы [1685] приписать их частотам  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . В качестве дополнительного довода в работе [1685] указывалось на близость значений этих частот к частотам  $\nu_3$  и  $\nu_2$  молекулы  $SO_2$  (см. стр. 317).

Гердинг и Леконт [1684] получили инфракрасный спектр поглощения газообразной и жидкой трехокиси серы в области от 500 до 1430  $см^{-1}$  на призменном спектрометре с малой дисперсией. В спектре газообразной трехокиси серы эти исследователи наблюдали две полосы средней интенсивности при 652 и 1123  $см^{-1}$  и очень интенсивную полосу при 1333  $см^{-1}$ . Частота 652  $см^{-1}$  была интерпретирована Гердингом и Леконтом как частота неплоского колебания  $\nu_2$ , частота 1123  $см^{-1}$  приписана примеси  $SO_2$  в исследованном образце трехокиси серы и частота 1333  $см^{-1}$  интерпретирована как частота плоского антисимметричного колебания  $\nu_3$ . Учитывая результаты исследования спектров комбинационного рассеяния [1685], Гердинг и Леконт [1684] рекомендовали следующие значения для основных частот молекулы  $SO_3$ :  $\nu_1 = 1069$ ,  $\nu_2 = 652$ ,  $\nu_3 = 1333$ ,  $\nu_4 = 532$   $см^{-1}$ , принятые в монографии Герцберга [152]. Однако в справочнике Йоста и Рассела [4365] и в работе Стокмейера, Кавана и Микли [3871] были приняты существенно иные значения для основных частот  $SO_3$ , предложенные Стивенсоном:  $\nu_1 = 1069$ ,  $\nu_2 = 532$ ,  $\nu_3 = 1333$ ,  $\nu_4 = 560$   $см^{-1}$ . Пересмотр интерпретации колебательных спектров  $SO_3$ , предпринятый Стивенсоном, был вызван тем, что термодинамические функции  $SO_3$ , вычисленные на основании частот, рекомендованных Гердингом и Леконтом [1684], и структурных параметров, найденных Палмером [3170], не согласуются с экспериментальными значениями константы равновесия реакции



определенными в работах [854, 3948, 213] и др. Нетрудно, однако, показать [442, 443], что изменения в значениях частот  $\nu_2$  и  $\nu_4$ , предложенные Стивенсоном, произвольны и противоречат отсутствию поглощения в инфракрасном спектре  $SO_3$  в области от 500 до 650  $см^{-1}$ , установленному Гердингом и Леконтом. Помимо этого, значения термодинамических функций газообразной трехокиси серы, вычисленные на основании измененных Стивенсоном значений частот  $SO_3$ , также не соответствуют экспериментальным значениям константы равновесия реакции (XIII.1).

Несоответствие термодинамических функций газообразной трехокиси серы, вычисленных по частотам  $SO_3$ , рекомендованным Гердингом и Леконтом [1684], экспериментальным значениям константы равновесия реакции (XIII.1), по-видимому, обусловлено тем, что частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  в отнесении Гердинга и Леконта определены по спектрам газообразной трехокиси серы, а частота  $\nu_4$  принята на основании исследования спектров комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы [1685]. Насколько значительно могут отличаться величины одной и той же частоты у молекулы  $SO_3$  в газе и в жидкости, можно проследить на примере частоты  $\nu_3$ . При исследовании спектра комбинационного рассеяния жидкой трехокиси серы в работе [1685] для  $\nu_3$  найдено значение 1389  $см^{-1}$ , а из инфракрасного спектра газа [1684] — 1333  $см^{-1}$ . Поэтому для частоты  $\nu_4$  свободной молекулы  $SO_3$  следует ожидать меньшего значения, чем для несвободной молекулы  $SO_3$  в жидкости, равно, согласно [1685, 1684], 532  $см^{-1}$ . Проведенные Хачкурузовым расчеты [442, 443], основанные на использовании наиболее надежных экспериментальных значений константы равновесия реакции (XIII.1) и данных

[3528, 3508] для теплового эффекта этой реакции, показали, что для свободной молекулы  $\text{SO}_3$  в газе  $\nu_4 = 440 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 80 приведены принятые в настоящем Справочнике значения основных частот  $\text{SO}_3$  и значение произведения главных моментов инерции этой молекулы. Последняя величина вычислена на основании следующих значений структурных параметров молекулы  $\text{SO}_3$ :  $r_{\text{S-O}} = 1,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O-S-O} = 120^\circ$ , найденных Палмером [3170] при анализе результатов электронографических измерений.

Таблица 80

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{SO}_3$  и  $\text{S}_2\text{O}$

| Молекула             | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $I_A I_B I_C$                             | $\sigma$ |
|----------------------|------------------|---------|---------|---------|---|----------|
|                      | $\text{см}^{-1}$ |         |         |         | $10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ |          |
| $\text{SO}_3$        | 1069             | 652     | 1333(2) | 440(2)  | 1082                                      | 6        |
| $\text{S}_2\text{O}$ | 679              | 370     | 1165    | —       | 618,15                                    | 1        |

$\text{S}_2\text{O}$ . Существование молекулы полуокиси серы было доказано Мещи и Майерсом в 1956 г. [2854, 2855]. В работе [2854] приведены результаты масс-спектрометрических, стехиометрических и газометрических исследований так называемой «моноокиси серы Шенка»<sup>1</sup> и показано, что это вещество является эквимолекулярной смесью двуокиси и полуокиси серы. Это заключение было подтверждено исследованием микроволнового спектра паров «моноокиси серы Шенка» [2855, 2856]. Вывод о содержании в «моноокиси серы Шенка» соединения типа  $(\text{S}_2\text{O})_x$  еще раньше был сделан в исследованиях Рао [3386] и Муртхи [3012].

Проведенное Мещи и Майерсом исследование микроволнового спектра полуокиси серы [2855, 2856] показало, что молекула  $\text{S}_2\text{O}$  нелинейная с атомом серы в вершине угла. Найденные в работах [2855, 2856] значения вращательных постоянных  $\text{S}_2\text{O}$ :  $A_{000} = 1,39811$ ,  $B_{000} = 0,16875$ ,  $C_{000} = 0,15034 \text{ см}^{-1}$  послужили основанием для вычисления произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{S}_2\text{O}$ , приведенного в табл. 80. Соответствующие им значения структурных параметров  $\text{S}_2\text{O}$ , по расчетам Мещи и Майерса [2856], равны:  $r_{\text{S-O}} = 1,465 \pm 0,010$ ,  $r_{\text{S-S}} = 1,884 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{S-S-O} = 118^\circ 0' \pm 30'$ .

При изучении спектров поглощения паров «моноокиси серы Шенка» [1177, 246, 247, 2289] наблюдались полосы в ультрафиолетовой и в инфракрасной областях, принадлежащие  $\text{S}_2\text{O}$ , но ранее ошибочно приписывавшиеся другим молекулам. Наиболее полно спектр поглощения  $\text{S}_2\text{O}$  был исследован Джонсом [2289]. Джонс [2289] получил инфракрасный спектр поглощения  $\text{S}_2\text{O}$  в области  $400\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$  на призменном спектрометре и ультрафиолетовый спектр — в области от 2500 до 3500  $\text{ \AA}$  во втором порядке вогнутой дифракционной решетки с дисперсией  $1,2 \text{ \AA/мм}$ . В инфракрасном спектре Джонс обнаружил две полосы типа *A* и *B* с центрами при 679 и 1165  $\text{ см}^{-1}$ , соответственно. В ультрафиолетовом спектре он наблюдал систему диффузных полос в области от 3100 до 3400  $\text{ \AA}$ . На приборе с меньшей дисперсией эти полосы ранее наблюдали Кордес и Шенк [1177] и Кондратьев [246, 247]. Джонсу [2289] удалось частично проанализировать колебательную структуру одной подсистемы полос в ультрафиолетовом спектре  $\text{S}_2\text{O}$ . Соответствующие ей часто-

<sup>1</sup> В 1933 г. Шенк [3617] при конденсации в жидком воздухе продуктов разложения  $\text{SO}_2$  в электрическом разряде получил твердое вещество красно-оранжевого цвета. Анализ показал, что оно состоит из серы и кислорода, находящихся в отношении 1 : 1. Это дало повод называть его «моноокисью серы». Для определения молекулярного состава «моноокиси серы Шенка» ряд исследователей изучал спектр поглощения её паров [1177, 246, 247, 2289]. Одно время считали, что пары «моноокиси серы Шенка» состоят из молекул  $\text{SO}$  [1177]. В дальнейшем отказались от этого предположения [1176, 3618] и приписали наблюдавшиеся полосы молекуле  $\text{S}_2$ , но и это предположение вскоре было признано неправильным [3619, 3620]. В исследованиях Кондратьева и его сотрудников [245, 246, 247] отстаивалось мнение, что пары «моноокиси серы Шенка» состоят из димеризованных молекул  $(\text{SO})_2$ . Попытка Джонса [2289] истолковать с этой точки зрения контуры полос в инфракрасном спектре поглощения паров «моноокиси серы Шенка» не увенчалась успехом. Наблюдавшиеся полосы были приписаны Джонсом молекуле  $\text{S}_2\text{O}_2$ , в которой два атома кислорода связаны с одним атомом серы.

ты колебаний молекулы  $S_2O$  оказались равными  $679\text{ см}^{-1}$  и около  $400\text{ см}^{-1}$  в основном и возбужденном электронных состояниях, соответственно.

Описанный в работе [2289] спектр Джонс пытался интерпретировать на основе предположения, что он принадлежит молекуле  $S_2O_2$ . При этом из всех возможных структурных типов молекулы  $S_2O_2$  с наблюдаемыми в инфракрасной области контурами полос приближенно

согласовалась только тригональная модель  $(S = \begin{array}{c} O \\ \diagdown \diagup \\ S \\ \diagup \diagdown \\ O \end{array})$ . Меш и Майерс [2854—2856]

показали, что в действительности полосы с центрами при  $679$  и  $1165\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшие Джонсом, должны быть интерпретированы как частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  симметричного и антисимметричного колебания молекулы  $S_2O$ . Проведенные в работе [2856] вычисления основных частот молекулы  $S_2O$ , основанные на предположении, что силовые постоянные растяжения связей  $S-S$  и  $S-O$  такие же, как в молекулах  $S_2$  и  $SO_2$ , а деформационная постоянная  $S_2O$  такая же, как в  $SO_2$ , привели к следующим результатам:  $\nu_1=660$ ,  $\nu_2=360$ ,  $\nu_3=1150\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные вычисления, выполненные авторами Справочника до опубликования работы [2856], привели к следующим результатам:  $\nu_1=728$ ,  $\nu_2=412$ ,  $\nu_3=1274\text{ см}^{-1}$ . Результаты этих расчетов находятся в хорошем согласии со спектральными данными Джонса<sup>1</sup>. Поэтому в настоящем Справочнике для основных частот валентных колебаний  $S_2O$  приняты значения, определенные Джонсом [2289] по инфракрасному спектру, а частота деформационного колебания  $\nu_2$  оценена равной  $370 \pm 30\text{ см}^{-1}$  (см. табл. 80). Меш и Майерс [2856] по спутанным линиям в микроволновом спектре  $S_2O$  оценили  $\nu_2=370 \pm 30\text{ см}^{-1}$ , отметив, что в неопубликованной работе Блукиса при изучении инфракрасного спектра  $S_2O$  найдено  $\nu_2=387\text{ см}^{-1}$ .

**$H_2S$ .** Молекула сероводорода нелинейная, симметричная (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ), имеет три основные частоты, активные как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния<sup>2</sup>. Результаты исследований спектров сероводорода, полученные до 1944 г., рассмотрены в книге Герцберга [152]. В дальнейшем эти данные были существенно уточнены и дополнены в связи с усовершенствованием техники регистрации инфракрасных спектров.

Отдельные участки инфракрасного спектра поглощения сероводорода были получены с высоким разрешением и проанализированы в работах [1225, 1212, 1931, 1838, 3099, 502, 503, 505—508, 2809, 3098, 2177, 3146, 499, 3597]. На основании результатов указанных исследований составлена табл. 81, в которой приведены значения уровней колебательной энергии и эффективные значения вращательных постоянных для 20 колебательных состояний молекулы  $H_2S$ .

Впервые значения колебательных постоянных  $H_2S$  пытались определить Бэйли, Томпсон и Хейл [622]. Однако эти авторы располагали весьма ограниченными и неточными данными о спектре молекулы  $H_2S$ , и поэтому вычисленные ими значения колебательных постоянных имеют лишь исторический интерес. На основании существенно уточненных экспериментальных значений уровней колебательной энергии колебательные постоянные  $H_2S$  были вычислены Алленом, Кроссом и Кингом [504] с учетом резонанса Дарлинг — Деннисона между колебательными состояниями  $(\nu_1 \geq 2, \nu_2, \nu_3)$  и  $(\nu_1 - 2, \nu_2, \nu_3 + 2)$ . Полученные Алленом Кроссом и Кингом значения колебательных постоянных  $H_2S$  существенно отличаются от найденных ранее в работе [622]. Для постоянной резонанса Дарлинг — Деннисона  $W$  в работе [504] было получено значение, равное  $47\text{ см}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Еще одно доказательство принадлежности спектра, изученного Джонсом, молекуле  $S_2O$  дано авторами настоящего Справочника. Для этого на основе формулы Герхарда и Деннисона [1687] и значений моментов инерции молекулы  $S_2O$ , найденных Меш и Майерсом [2855, 2856], было вычислено расстояние между максимумами  $P$ - и  $R$ -ветвей параллельной полосы молекулы типа симметричного волчка, поскольку, согласно [2855, 2856], для  $S_2O$   $I_B \cong I_C$ . Рассчитанная таким образом величина расстояния между максимумами  $P$ - и  $R$ -ветвей совпала с величиной этого расстояния для параллельной полосы с максимумом при  $679\text{ см}^{-1}$ , контур которой приведен в работе Джонса [2289].

<sup>2</sup> В спектре комбинационного рассеяния  $H_2S$  частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$  не наблюдались вследствие малой интенсивности соответствующих линий. В инфракрасном спектре  $H_2S$  весьма мала интенсивность полосы  $\nu_3$ .

В связи с новыми исследованиями инфракрасного спектра сероводорода колебательные постоянные  $\text{H}_2\text{S}$  были вновь вычислены Алленом и Плайлером в работе [508]. Вычисления проводились на основе аппроксимации уровней колебательной энергии квадратичным

Таблица 81

Экспериментальные значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) энергии колебательных уровней и вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$

| $v_1v_2v_3$ | $G_0(v_1v_2v_3)$      | $A_{v_1v_2v_3}$     | $B_{v_1v_2v_3}$    | $C_{v_1v_2v_3}$    | Работа       |
|-------------|-----------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 000         | 0                     | 10,373 <sup>a</sup> | 8,991 <sup>a</sup> | 4,732 <sup>a</sup> | [1225, 1838] |
| 010         | 1182,68 <sup>б</sup>  | 10,724 <sup>a</sup> | 9,211 <sup>a</sup> | 4,670 <sup>a</sup> | [508]        |
| 020         | 2353,93 <sup>б</sup>  | 11,099 <sup>a</sup> | 9,443 <sup>a</sup> | 4,610 <sup>a</sup> | [499]        |
| 100         | 2614,56 <sup>б</sup>  | 10,249 <sup>a</sup> | 8,831 <sup>a</sup> | 4,663 <sup>a</sup> | [499]        |
| 001         | 2625 <sup>в</sup>     | 9,90 <sup>г</sup>   | 9,04 <sup>г</sup>  | 4,65 <sup>г</sup>  | [1931]       |
| 110         | 3779,23               | 10,595 <sup>a</sup> | 8,985 <sup>a</sup> | 4,603 <sup>a</sup> | [3597]       |
| 011         | 3789,07 <sup>б</sup>  | 10,517 <sup>a</sup> | 9,124 <sup>a</sup> | 4,619 <sup>a</sup> | [3597]       |
| 021         | 4939,23 <sup>б</sup>  | 10,871 <sup>a</sup> | 9,332 <sup>a</sup> | 4,562 <sup>a</sup> | [506]        |
| 200         | 5145,12               | 10,059              | 8,719              | 4,612              | [506]        |
| 101         | 5147,36 <sup>б</sup>  | 10,076 <sup>a</sup> | 8,709 <sup>a</sup> | 4,608 <sup>a</sup> | [506]        |
| 210         | 6288,28               | 10,394              | 8,918              | 4,547              | [507]        |
| 111         | 6289,26 <sup>б</sup>  | 19,398 <sup>a</sup> | 8,935 <sup>a</sup> | 4,548 <sup>a</sup> | [507]        |
| 201         | 7576,3 <sup>б</sup>   | 9,97                | 8,54               | 4,55               | [1838]       |
| 300         | 7751,9                | 10,08               | 8,52               | 4,54               | [1838]       |
| 003         | 7779,2 <sup>б</sup>   | 9,80                | 8,68               | 4,57               | [1838]       |
| 211         | 8697,3                | 10,29               | 8,75               | 4,48               | [2177]       |
| 301         | 9911,05 <sup>б</sup>  | 9,883               | 8,340              | 4,474              | [1225, 1838] |
| 004         | 10188,25              | 9,605               | 8,560              | 4,477              | [1838]       |
| 103         | 10194,48 <sup>б</sup> | 9,698               | 8,466              | 4,490              | [1838]       |
| 311         | 11008,78              | 10,197              | 8,559              | 4,411              | [2177]       |

<sup>a</sup> Использовано в работе [205] для вычисления постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, приведенных в табл. 82.

<sup>б</sup> Использовано в работе [508] для вычисления колебательных постоянных, приведенных в табл. 82.

<sup>в</sup> Аллен и Плайлер [508], на основании расчетов, для центра полосы  $\nu_3$  получили значение 2627,48  $\text{см}^{-1}$ .

<sup>г</sup> Значения вращательных постоянных для состояния (001), полученные в работе [1931], нуждаются в проверке.

выражением и с учетом резонанса Дарлингга—Деннисона между колебательными состояниями ( $v_1 \geq 2, v_2, v_3$ ) и ( $v_1 - 2, v_2, v_3 + 2$ ). Найденные в работе [508] значения колебательных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 82.

Полученные Алленом и Плайлером [508] значения колебательных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$  близки к значениям, найденным ранее Алленом, Кроссом и Кингом [504]<sup>1</sup>. Приведенные в табл. 82 значения колебательных постоянных удовлетворительно описывают известные

<sup>1</sup> В работе [508] Аллен и Плайлер определили зависимость постоянной резонанса Дарлингга—Деннисона от колебательных квантовых чисел следующим выражением:  $W = 45,70 (1 + 0,0260 \cdot v_1 + 0,0269 \cdot v_3)$ . Однако при использовании кубического выражения для уровней колебательной энергии  $\text{H}_2\text{S}$  необходимость учета зависимости  $W$  от колебательных квантовых чисел может оказаться излишней, подобно тому, как это имеет место для  $\text{H}_2\text{O}$  (см. [438, 437] и стр. 198).

уровни колебательной энергии  $\text{H}_2\text{S}$ , соответствующие  $v_1, v_3 \leq 3$  и  $v_2 \leq 2$ . Однако можно ожидать, что эти постоянные лишь весьма приближенно описывают высшие уровни колебательной энергии  $\text{H}_2\text{S}$ , соответствующие большим значениям колебательных квантовых чисел.

Вращательные постоянные основного колебательного состояния  $\text{H}_2\text{S}$  впервые были определены Кроссом [1225] в результате анализа вращательной структуры полосы  $3\nu_1 + \nu_3$ , полученной на приборе с высокой дисперсией (2,5 Å/мм). С учетом классической поправки на

Таблица 82

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\sigma = 2$ )

| Постоянная | Значение | Постоянная   | Значение | Постоянная   | Значение |
|------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| $\omega_1$ | 2721,92  | $x_{23}$     | -21,09   | $\alpha_1^B$ | 0,190    |
| $\omega_2$ | 1214,51  | $x_{13}$     | -94,68   | $\alpha_2^B$ | -0,222   |
| $\omega_3$ | 2733,36  | $A_e$        | 10,360   | $\alpha_3^B$ | 0,092    |
| $x_{11}$   | -25,09   | $\alpha_1^A$ | 0,124    | $C_e$        | 4,8225   |
| $x_{22}$   | -5,72    | $\alpha_2^A$ | -0,351   | $\alpha_1^C$ | 0,069    |
| $x_{33}$   | -24,00   | $\alpha_3^A$ | 0,201    | $\alpha_2^C$ | 0,060    |
| $x_{12}$   | -19,69   | $B_e$        | 9,021    | $\alpha_3^C$ | 0,052    |

нежесткость молекулы Кросс нашел:  $A_{000} = 10,373$ ,  $B_{000} = 8,991$ ,  $C_{000} = 4,732 \text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем Крауфорд и Кросс [1212] заново проанализировали вращательную структуру полосы  $3\nu_1 + \nu_3$  (по данным работы [1225]) с использованием квантово-механической теории центробежного растяжения многоатомных молекул [4288]. При этом были определены следующие значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$ :  $A_{000} = 10,393$ ,  $B_{000} = 9,040$ ,  $C_{000} = 4,723 \text{ см}^{-1}$ , рекомендованные в монографии Герцберга [152].

Грэди, Кросс и Кинг [1838] на приборе с высокой дисперсией разрешили вращательную структуру полос  $4\nu_3$  и  $\nu_1 + 3\nu_3$ . Анализ структуры этих полос привел к тем же значениям вращательных постоянных основного колебательного состояния, которые были получены ранее в работе [1225].

Значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$  для основного колебательного состояния определялись также по чисто вращательному инфракрасному спектру<sup>1</sup>. При помощи вакуумного спектрометра с набором дифракционных решеток Генцель [1679] измерил частоты 89 вращательных переходов  $\text{H}_2\text{S}$  в области  $10\text{--}85 \text{ см}^{-1}$  и вычислил следующие значения вращательных постоянных (без учета поправок на центробежное растяжение):  $A_{000} = 10,340$ ,  $B_{000} = 9,034$ ,  $C_{000} = 4,725 \text{ см}^{-1}$ . Беррус и Горди [1030] в микроволновой области измерили частоты вращательных переходов  $1_{-1} - 1_{+1}$  (для  $\text{H}_2\text{S}^{32}$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{33}$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{34}$ ) и  $2_0 - 2_{+2}$  (для  $\text{H}_2\text{S}^{32}$ ) и, пренебрегая эффектом нулевых колебаний<sup>2</sup>, получили:  $A_{000} = 10,551$ ,  $B_{000} = 9,223$ ,  $C_{000} = 4,921 \text{ см}^{-1}$ .

В настоящем Справочнике для вращательных постоянных основного колебательного состояния  $\text{H}_2\text{S}$  приняты значения, полученные Кроссом с соавторами в работах [1225, 1838], поскольку значения этих постоянных в работах [1212, 1679, 1030] определены менее точно. Погрешности принятых значений постоянных  $A_{000}$  и  $B_{000}$  не ниже  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$  и принятого значения постоянной  $C_{000}$  не ниже  $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 81 приведены эффективные значения вращательных постоянных  $\text{H}_2\text{S}$  для 20 колебательных состояний, полученные рядом исследователей на основании анализа соответ-

<sup>1</sup> Чисто вращательный спектр сероводорода исследован в микроволновой области от 5 до  $7 \text{ см}^{-1}$  [1030] и в инфракрасной области от 10 до  $250 \text{ см}^{-1}$  [718, 2696, 1680, 1679].

<sup>2</sup> Авторы работы [1030] использовали соотношение  $I_C = I_A + I_B$ , точное только для равновесной конфигурации молекулы.

ствующих полос колебательно-вращательного спектра. Отмеченные в табл. 81 эффективные значения вращательных постоянных для девяти невозмущенных колебательных состояний  $H_2S$  использованы Кане [205] для вычисления колебательно-вращательных постоянных и равновесных значений вращательных постоянных<sup>1</sup>, которые приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 82.

Принятым в табл. 82 равновесным значениям вращательных постоянных молекулы  $H_2S$  соответствуют следующие значения структурных параметров:  $r_e(S-H)=1,3360 \text{ \AA}$ ,  $\angle H-S-H=92^\circ 13'$ .

Электронный спектр молекулы  $H_2S$  исследовался в работах [3321, 2010, 843, 3325]<sup>2</sup>. В области 2000—3000  $\text{\AA}$  Прайс, Тиган и Уолш [3325] наблюдали непрерывный спектр. Дискретные полосы наблюдались в области 1190—1600  $\text{\AA}$ . В работах [3321, 3325] было показано, что канты  $Q$ -ветвей дискретных полос образуют серии Ридберга, что позволило определить потенциал ионизации  $H_2S$ . Энергии возбуждения нижних электронных состояний  $H_2S$  не определялись.

$SF_2$ . Структура и спектр молекулы  $SF_2$  экспериментально не изучались. Рядом авторов были исследованы спектры [641, 3152, 2009] и структура [517] молекулы  $SCl_2$ . Неоднократно исследовались спектры и строение молекулы  $S_2Cl_2$  и  $S_2Br_2$ . Известны также результаты предварительного исследования спектра  $S_2F_2$  [633]. Сравнение результатов этих исследований, а также исследований спектров и структуры таких молекул, как  $SF_6$ ,  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$  и др., позволяет сделать определенные заключения о строении и значениях частот колебаний молекулы  $SF_2$ .

В настоящем Справочнике принимается, что, подобно молекулам  $SCl_2$  и  $F_2O$ , молекула  $SF_2$  принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , т. е. является симметричной нелинейной трехатомной молекулой. Длина связи  $S-F$  в молекуле  $SF_2$  принимается такой же, как и для радикала  $SF$ :  $r_{S-F}(SF_2)=1,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Угол между связями  $S-F$  в молекуле  $SF_2$  должен быть близким к  $90^\circ$  и, во всяком случае, не меньше  $90^\circ$ . Сравнение валентных углов между связями в таких молекулах, как  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2O$ ,  $Cl_2S$ ,  $SO_2Cl_2$  и  $SO_2F_2$ , позволяет предполагать, что  $\angle F-S-F$  в молекуле  $SF_2$  должен быть меньше  $100^\circ$ . В связи с указанными оценками предельных возможных значений валентного угла между связями  $S-F$  в молекуле  $SF_2$  в Справочнике принимается:  $\angle F-S-F(SF_2)=95 \pm 5^\circ$ . Принятые значения структурных параметров использованы для вычисления произведения главных моментов инерции молекулы  $SF_2$ , приведенного в табл. 83.

Таблица 83

Принятые значения молекулярных постоянных  $SF_2$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$ ,  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$

| Молекула  | $\nu_1$          | $\nu_2$  | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $I_A I_B I_C$                              | $\sigma$ |
|-----------|------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--|----------|
|           | $\text{см}^{-1}$ |          |         |         |         |         |         |         |         | $10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ |          |
| $SF_2$    | 850              | 400      | 800     | —       | —       | —       | —       | —       | —       | 360  | 2        |
| $SF_4$    | 889              | 715      | 557     | 235     | 401     | 867     | 532     | 728     | 463     | 8775,5                                     | 2        |
| $SF_6$    | 769,4            | 639,5(2) | 932(3)  | 613(3)  | 522(3)  | 345(3)  | —       | —       | —       | 28900                                      | 24       |
| $SOF_2$   | 1333             | 808      | 530     | 410     | 748     | 390     | —       | —       | —       | 1656,8                                     | 1        |
| $SO_2F_2$ | 1269             | 848      | 553     | 274     | 360     | 1502    | 539     | 885     | 386     | 4485,5                                     | 2        |

Нелинейная трехатомная молекула  $SF_2$  должна иметь три основных частоты:  $\nu_1$  — частоту полносимметричного колебания,  $\nu_2$  — частоту деформационного колебания и  $\nu_3$  — частоту антисимметричного валентного колебания. Сравнение экспериментальных значений соответствующих частот в молекулах  $S_2F_2$ ,  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$  и  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SOCl_2$  и  $SO_2Cl_2$

<sup>1</sup> В работе [508] по тем же данным вычислены значения постоянных, входящих в выражения для эффективных моментов инерции  $H_2S$  через колебательные квантовые числа.

<sup>2</sup> Обзор основных результатов ранних исследований имеется в работах [3825, 3827].

показывает, что частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы  $\text{SF}_2$  должны быть близки к  $800 \text{ см}^{-1}$ , тогда как частота  $\nu_2$  должна быть близкой к  $400 \text{ см}^{-1}$ . Имеющиеся данные о частотах трехатомных молекул свидетельствуют о том, что частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы  $\text{SF}_2$  должны различаться примерно на  $50 \text{ см}^{-1}$ . Однако эти данные не позволяют однозначно решить вопрос о том, какая из этих частот больше другой. В настоящем Справочнике принимается, что  $\nu_1$  больше  $\nu_3$ , как и для молекулы  $\text{F}_2\text{O}$ .

Принятые на основании указанных соображений значения основных частот  $\text{SF}_2$  приведены в табл. 83. Предполагаемые погрешности принятых значений  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , по-видимому, не превосходят  $80 \text{ см}^{-1}$ , тогда как погрешность принятого значения  $\nu_2$  оценена в  $\pm 50 \text{ см}^{-1}$ .

**SF<sub>4</sub>.** Основные сведения о структуре и частотах колебаний молекулы четырехфтористой серы известны по работе Додда, Вудурда и Робертса [1360], в которой исследованы инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния  $\text{SF}_4^1$ .

Додд, Вудурд и Робертс [1360] получили спектр комбинационного рассеяния жидкой четырехфтористой серы в области  $100\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$  и инфракрасный спектр газа в области  $400\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$  на призменных спектрометрах средней дисперсии. Измерения степени депolarизации линий комбинационного рассеяния, относительной интенсивности полос инфракрасного спектра, а также рассмотрение формы контуров полос (в связи с разными предположениями о структуре молекулы  $\text{SF}_4$  и соответствующим им правилам отбора) привели авторов работы [1360] к выводу о том, что молекула  $\text{SF}_4$  принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Этот вывод согласуется с результатами электронографических исследований строения молекул  $\text{SeF}_4$  [876] и  $\text{TeCl}_4$  [3862], величиной дипольного момента молекулы  $\text{SF}_4$  [1359a] и результатами анализа спектра ядерного магнитного резонанса [1190, 2965] и микроволнового спектра [1907a] четырехфтористой серы.

Рассматривая вопрос о строении молекулы  $\text{SF}_4$ , Додд, Вудурд и Робертс исходили из предположения [1747] о том, что электронная конфигурация валентной оболочки  $\text{SF}_4$  соответствует  $sp^3d$ -гибридизации атома серы и подобна электронной конфигурации молекулы  $\text{PF}_5$ , также имеющей десять валентных электронов<sup>2</sup>. В отличие от  $\text{PF}_5$  молекула  $\text{SF}_4$  имеет неподеленную пару электронов, не принимающую участие в образовании химической связи и занимающую одно из трех экваториальных положений, вследствие чего молекула  $\text{SF}_4$  должна иметь структуру деформированного тетраэдра. При этом связи S — F в  $\text{SF}_4$  должны быть неравными подобно тому как это имеет место в  $\text{PF}_5$ <sup>3</sup>.

Основываясь на этом представлении о структуре молекулы  $\text{SF}_4$ , Додд, Вудурд и Робертс проанализировали контуры полос в инфракрасном спектре четырехфтористой серы по методу Баджера и Замуолта [604], приняв длины всех связей S — F одинаковыми и равными  $1,58 \text{ \AA}$ . Этот анализ, с одной стороны, позволил определить вероятные значения валентных углов F — S — F и их предельные значения, совместные с симметрией молекулы и видом контуров полос, и, с другой стороны, проверить правильность предположенного значения длины связи S — F. Молекула  $\text{SF}_4$ , как показал этот анализ, имеет неодинаковые по величине валентные углы F — S — F, противолежащие относительно оси симметрии молекулы. Додд, Вудурд и Робертс показали, что эти углы (обозначенные ими через  $2\varphi$  и  $2\theta$ ) должны удовлетворять неравенствам:  $55^\circ < \varphi < \theta < 125^\circ$ ,  $\varphi < 70^\circ$ ,  $\theta < 90^\circ$ , а также нашли ряд возможных значений углов  $\varphi$  и  $\theta$ , совместных с видом контуров полос. Сравнение этих результатов позволяет принять следующие значения для углов F — S — F в молекуле  $\text{SF}_4^4$ :  $2\varphi = 120 \pm 20^\circ$ ,  $2\theta = 140 \pm 40^\circ$ . Сравнивая экспериментальные и вычисленные значения расстояний между максимумами *P*- и *R*-ветвей ряда полос, Додд, Вудурд и Робертс убедились,

<sup>1</sup> Ранее отрывочные сведения об инфракрасном спектре  $\text{SF}_4$  были получены Лейгманом и Джонсом [2514] при изучении инфракрасного спектра шестифтористой серы.

<sup>2</sup> Молекула  $\text{PF}_5$  имеет структуру тригональной бипирамиды (см. Приложение 3, рис. 46).

<sup>3</sup> Другим примером молекулы с десятиюэлектронной валентной оболочкой является молекула  $\text{ClF}_3$ , у которой неподеленные пары электронов занимают два экваториальных положения. Предсказания теории о неравноценности связей Cl—F в этом соединении подтверждены исследованиями его молекулярной структуры [1017, 3774].

<sup>4</sup> Приведенные значения валентных углов  $\text{SF}_4$  близки к значениям соответствующих углов  $\text{SeF}_4$ , определенных Боуэном [876] по результатам электронографических измерений.

что принятое ими значение  $r_{S-F}(SF_4) = 1,58 \text{ \AA}$  должно быть близким к действительному. Поэтому в настоящем Справочнике принимается  $r_{S-F}(SF_4) = 1,58 \pm 0,06 \text{ \AA}$ .

На основании принятых в настоящем Справочнике значений структурных параметров молекулы  $SF_4$  вычислено произведение главных моментов инерции, приведенное в табл. 83<sup>1</sup>.

В связи с тем, что молекула  $SF_4$  принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , она должна иметь девять основных частот: четыре частоты полностью симметричных колебаний типа  $A_1$  ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ ), одну частоту колебания типа  $A_2$  ( $\nu_5$ ) и по две частоты колебаний типов  $B_1$  ( $\nu_6, \nu_7$ ) и  $B_2$  ( $\nu_8, \nu_9$ ). Все девять частот активны в спектре комбинационного рассеяния. В инфракрасном спектре активны все частоты, за исключением  $\nu_5$ .

В настоящем Справочнике для основных частот  $SF_4$  приняты значения, основанные на интерпретации спектров четырехфтористой серы, предложенной Доддом, Вудурдом и Робертсом [1360] (см. табл. 83). В дальнейшем в эту интерпретацию, возможно, будут внесены уточнения, так как сами авторы работы [1360] не дали для ряда частот вполне однозначного отнесения. Так, для частоты  $\nu_5$  в работе [1360] указывается два возможных значения: 401 и 645  $cm^{-1}$ . В настоящем Справочнике принято меньшее значение для частоты  $\nu_5$ , непосредственно наблюдаемой в спектре комбинационного рассеяния.

$SF_6$ . На основании электронографических [907, 961] и спектроскопических исследований [1886, 1498, 1451] установлено, что молекула  $SF_6$  имеет структуру правильного октаэдра и, следовательно, относится к точечной группе симметрии  $O_h$ . Молекула  $SF_6$  имеет шесть основных частот: одну частоту полностью симметричного колебания типа  $A_{1g}$  ( $\nu_1$ ), четыре частоты трижды вырожденных колебаний типа  $F$  ( $\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ ) и одну частоту дважды вырожденного колебания типа  $E_g$  ( $\nu_2$ ). Частоты  $\nu_1, \nu_2$  и  $\nu_5$  активны только в спектре комбинационного рассеяния, частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$  активны только в инфракрасном спектре, частота  $\nu_6$  не активна в этих спектрах.

Результаты исследований спектров  $SF_6$ , опубликованных до 1944 г., рассмотрены в монографии Герцберга [152].

В 1957 г. Галликсон, Нильсен и Стэр [1886] получили спектр комбинационного рассеяния газообразной шестифтористой серы на трехпризменном спектрографе с дисперсией 15  $\text{\AA}/mm$ . Найденные в работе [1886] значения частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_5$  и  $\nu_6^2$  молекулы  $SF_6$  приняты в настоящем Справочнике (см. табл. 83).

Инфракрасный спектр  $SF_6$  исследовали Эйкен и Эйренс [1498], Лейгман и Джонс [2514], Эделсон и Мак-Афи [1451] и Гант [1659].

Эйкен и Эйренс [1498] получили инфракрасный спектр  $SF_6$  в области от 400 до 2000  $cm^{-1}$  на призменном спектрометре малой дисперсии. Для частот  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , активных в инфракрасном спектре, они нашли значения, равные соответственно 965 и 617  $cm^{-1}$ . Неактивную в спектрах  $SF_6$  частоту  $\nu_6$  Эйкен и Эйренс приняли равной 363  $cm^{-1}$  на основании данных о теплоемкости газообразной шестифтористой серы.

В 1951 г. Лейгман и Джонс [2514] заново исследовали инфракрасный спектр  $SF_6$  в области от 400 до 5000  $cm^{-1}$ . Для частот  $\nu_3$  и  $\nu_4$  они нашли значения, равные 940 и 615  $cm^{-1}$  а для частоты  $\nu_6$  приняли то же значение, что и в работе [1498]. Одновременно инфракрасный спектр  $SF_6$  был исследован Эделсоном и Мак-Афи [1451], которые нашли, что ряд частот, приписанных Лейгманом и Джонсом молекуле  $SF_6$ , в действительности принадлежит  $S_2F_{10}$ , и указали, что принятое в работе [2514] значение частоты  $\nu_6$  завышено на 10—20  $cm^{-1}$ .

В 1953 г. инфракрасный спектр  $SF_6$  был вновь исследован Гантом [1659] в области 400—5000  $cm^{-1}$ . В работе [1659] были учтены затрунения, с которыми ранее сталкивались исследователи при изучении инфракрасного спектра  $SF_6$ , и дана наиболее удовлетворительная и полная интерпретация спектра. Определенные Гантом значения частот  $\nu_3$  и  $\nu_4$  при-

<sup>1</sup> В 1961 г. Гуинн и Тоулс [1907а] сообщили значения структурных параметров молекулы  $SF_4$ , найденные ими в результате анализа микроволновых спектров  $S^{32}F_4$  и  $S^{34}F_4$ . Авторы работы [1907а] нашли, что молекула  $SF_4$  принадлежит к группе симметрии  $C_{2v}$  и имеет две пары неравноценных связей S—F: для одной из них  $r_{S-F} = 1,64 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-S-F = 185^\circ$  и для другой  $r_{S-F} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-S-F = 100^\circ$ . Значения моментов инерции  $SF_4$  в заметке [1907а] не приводятся. Указанным значениям структурных параметров соответствует  $I_A I_B I_C = 6636 \cdot 10^{-117} \text{ э}^3 \cdot cm^6$ . Однако приведенные в работе [1907а] значения структурных параметров молекулы  $SF_4$  являются предварительными и подлежат уточнению в дальнейших исследованиях.

<sup>2</sup> В работе [1886] наблюдался обертоном  $2\nu_6 = 690 \text{ см}^{-1}$ .

няты в настоящем Справочнике (см. табл. 83). Для частоты  $\nu_6$  Гант на основании анализа составных частот принял значение, равное  $344 \text{ см}^{-1}$ , практически совпадающее со значением, вычисленным в работе [1886] на основании частоты обертона  $2\nu_6$ , наблюдавшегося в спектре комбинационного рассеяния.

Длину связи S—F в молекуле  $\text{SF}_6$  определяли методом дифракции электронов Брауне и Ноке [907], получившие  $r_{\text{S-F}} = 1,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , и Брокуэй и Паулинг [961], получившие  $r_{\text{S-F}} = 1,58 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . В настоящем Справочнике принимается значение  $r_{\text{S-F}}(\text{SF}_6)$ , найденное Брауне и Ноке, поскольку такое же значение для длины связи S—F было получено при электронографическом исследовании молекул  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  [1971] и  $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$  [1972]. В соответствии с принятым значением длины связи S—F вычислено произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{SF}_6$ , приведенное в табл. 83.

**SOF<sub>2</sub>.** На основании электронографических и спектроскопических исследований установлено, что молекула  $\text{SOF}_2$ , подобно молекулам  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SOBr}_2$ , имеет пирамидальную структуру и относится к точечной группе симметрии  $C_s$ . Молекула  $\text{SOF}_2$  имеет шесть основных частот: четыре частоты полносимметричных колебаний ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ ) и две частоты антисимметричных колебаний ( $\nu_5, \nu_6$ ), активные как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Исследован спектр комбинационного рассеяния жидкого оксид-дифторида серы [720, 4358], а также инфракрасный [3134] и микроволновой [1552] спектры газообразного  $\text{SOF}_2$ .

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{SOF}_2$  был получен О'Лоаном и Вильсоном [3134] в области  $240\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$  на призмном спектрометре. В работе [3134] дано отнесение частот в инфракрасном спектре  $\text{SOF}_2$  на основании результатов ранее проводившихся исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого  $\text{SOF}_2$  [720, 4358] и результатов исследований спектров  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SF}_6$  и  $\text{PF}_3$ . Найденные О'Лоаном и Вильсоном значения основных частот  $\text{SOF}_2$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 83.

Чисто вращательные микроволновые спектры  $\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{F}_2^{19}$  и  $\text{S}^{32}\text{O}^{18}\text{F}_2^{19}$  исследованы Фергусоном [1552], который определил значения вращательных постоянных этих молекул, а также дипольный момент и структурные параметры молекулы  $\text{SOF}_2$ . Найденные в работе [1552] значения вращательных постоянных молекулы  $\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{F}_2^{19}$  ( $A_{000} = 0,287357$ ,  $B_{000} = 0,278758$ ,  $C_{000} = 0,165213 \text{ см}^{-1}$ ) использованы в Справочнике для вычисления произведения главных моментов инерции  $\text{SOF}_2$ , значение которого приведено в табл. 83. Соответствующие им значения структурных параметров  $\text{SOF}_2$ , согласно расчетам Фергусона [1552], следующие:  $r_{\text{S-O}} = 1,412 \pm 0,001$ ,  $r_{\text{S-F}} = 1,585 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-S-F} = 92^\circ 49' \pm 5'$ ,  $\angle \text{O-S-F} = 106^\circ 49' \pm 5'$ .

**SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.** Молекула  $\text{SO}_2\text{F}_2$  принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$  и имеет девять основных частот: четыре частоты колебаний типа  $A_1$  ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ ), одну частоту крутильного колебания типа  $A_2$  ( $\nu_5$ ) и частоты  $\nu_6, \nu_7$  и  $\nu_8, \nu_9$  колебаний типов  $B_1$  и  $B_2$ . Все основные частоты  $\text{SO}_2\text{F}_2$  активны в спектре комбинационного рассеяния. В инфракрасном спектре не активна частота  $\nu_5$ , остальные частоты активны.

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{SO}_2\text{F}_2$  был исследован Перкинсом и Вильсоном [3222] в области  $539\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$  и Хантом и Вильсоном [2158a] в области  $250\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ . Спектры комбинационного рассеяния жидкого и газообразного  $\text{SO}_2\text{F}_2$  исследовали Бендер и Вуд [720]. Микроволновой спектр  $\text{SO}_2\text{F}_2$  исследован в работах [1619, 2611].

Впервые инфракрасный колебательный спектр  $\text{SO}_2\text{F}_2$  был интерпретирован Перкинсом и Вильсоном [3222], которые определили значения всех основных частот, за исключением частоты  $\nu_4$ , оцененной в работе [3222] примерно равной  $300 \text{ см}^{-1}$ . Частота крутильного колебания  $\nu_5$  была оценена равной  $385 \text{ см}^{-1}$  на основании отнесения полосы при  $767 \text{ см}^{-1}$  к обертому  $2\nu_5$ .

В спектре комбинационного рассеяния газа  $\text{SO}_2\text{F}_2$  Бендер и Вуд [720] наблюдали шесть полос с центрами при  $388, 543, 847, 883, 1270$  и  $1502 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные соответственно к частотам  $\nu_5$  и  $\nu_9, \nu_3$  и  $\nu_7$  (широкая полоса с центром при  $543 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2, \nu_8, \nu_1, \nu_6$ . В работе [2611] была предпринята попытка определить частоту  $\nu_4$  на основании анализа вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , наблюдавшихся в микроволновом спектре. Для частоты  $\nu_4$  в этой работе предлагалось значение, равное  $388 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ .

Правильность отнесения частот в колебательных спектрах  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , предложенного Перкинсом и Вильсоном [3222], была поставлена под сомнение Штамрейхом, Ковзем и Таварисом [3838] в связи с проведенным ими исследованием спектра комбинационного рассеяния  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Это побудило Ханта и Вильсона [2158а] вновь исследовать инфракрасный спектр  $\text{SO}_2\text{F}_2$  в более широкой области. Они обнаружили в длинноволновой части инфракрасного спектра ранее не наблюдавшиеся полосы при 274, 386 и 539  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к частотам  $\nu_4$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_7$ , соответственно. В работе [3222] частоты  $\nu_9$  и  $\nu_7$  были ошибочно отнесены полосам при 539 и 553  $\text{см}^{-1}$ . Согласно вновь проведенной в работе [2158а] интерпретации инфракрасного спектра  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , полоса при 553  $\text{см}^{-1}$  соответствует частоте  $\nu_3$ . Частота крутильного колебания  $\nu_5$  определена Хантом и Вильсоном равной 360  $\text{см}^{-1}$  на основании отнесения полосы при 720  $\text{см}^{-1}$  к частоте обертона  $2\nu_5$ . Наблюдавшаяся ранее в спектре комбинационного рассеяния [720] полоса при 388  $\text{см}^{-1}$  была ошибочно отнесена к частоте  $\nu_5$ , тогда как на самом деле она соответствует частоте  $\nu_9$ . Только лишь для четырех основных частот ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_8$ ) отнесения, принятые в работах [3222, 2158а], совпадают.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{SO}_2\text{F}_2$  приняты значения, рекомендованные Хантом и Вильсоном [2158а] на основании выполненного ими исследования (см. табл. 83).

Структура молекулы  $\text{SO}_2\text{F}_2$  впервые была определена Стивенсоном и Расселом [3861] на основании проведенного ими электронографического исследования. Для структурных параметров  $\text{SO}_2\text{F}_2$  в работе [3861] были получены следующие значения:  $r_{\text{S-O}} = 1,43 \pm 0,02$  Å,  $r_{\text{S-F}} = 1,56 \pm 0,02$  Å,  $\angle \text{O-S-O} = 130 \pm 10^\circ$ ,  $\angle \text{F-S-F} = 100 \pm 8^\circ$ . В дальнейшем структурные параметры молекулы  $\text{SO}_2\text{F}_2$  определялись по микроволновым спектрам в работах [1619, 2611]. В работе [1619] для длины связи S—O было получено значение, сильно отличающееся от найденного при электронографическом исследовании [3861], что вызвало последующее более точное и обстоятельное изучение микроволнового спектра  $\text{SO}_2\text{F}_2$  в работе [2611]<sup>1</sup>.

Лайд, Манн и Фристром [2611] с большой точностью измерили частоты вращательных переходов в основном колебательном состоянии молекул  $\text{S}^{32}\text{O}_2\text{F}_2$  и  $\text{S}^{34}\text{O}_2\text{F}_2$  и частоты вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях молекулы  $\text{S}^{32}\text{O}_2\text{F}_2$ . На основании этих данных в работе [2611] были найдены следующие значения вращательных постоянных основного колебательного состояния  $\text{S}^{32}\text{O}_2\text{F}_2$ :  $A_{000} = 0,171260$ ,  $B_{000} = 0,169218$ ,  $C_{000} = 0,168684$   $\text{см}^{-1}$ .

Приведенное в табл. 83 значение для произведения главных моментов инерции  $\text{SO}_2\text{F}_2$  вычислено по определенным в работе [2611] значениям вращательных постоянных с учетом распространенности стабильных изотопов серы в природе.

Найденным в работе [2611] значениям вращательных постоянных  $\text{S}^{32}\text{O}_2\text{F}_2$  и  $\text{S}^{34}\text{O}_2\text{F}_2$  соответствуют следующие значения структурных параметров:  $r_{\text{S-O}} = 1,405 \pm 0,003$  Å,  $r_{\text{S-F}} = 1,530 \pm 0,003$  Å,  $\angle \text{O-S-O} = 123^\circ 58' \pm 12'$ ,  $\angle \text{F-S-F} = 96^\circ 7' \pm 10'$ .

#### § 49. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции газообразных S,  $\text{S}_2$ , SO, SH, SF,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SOF}_2$  и  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , вычисленные в интервале температур 293,15—6000° K без учета межмолекулярного взаимодействия, приведены в табл. 77—90 II тома Справочника. Все расчеты были выполнены на основании значений молекулярных постоянных, принятых в предыдущем параграфе. В расчетах принималось, что сера имеет природный изотопный состав, но различия в значениях молекулярных постоянных изотопных модификаций молекул не учитывались, так как обусловленные этим погрешности в значениях термодинамических функций меньше погрешностей, обусловленных другими причинами.

Для двуокиси серы и шестифтористой серы в табл. 399 и 400 II тома Справочника приведены значения вириальных коэффициентов и их производных, позволяющие учесть влияние межмолекулярного взаимодействия на значения термодинамических функций этих газов.

<sup>1</sup> В работе [1619] были получены следующие значения структурных параметров молекулы  $\text{SO}_2\text{F}_2$ :  $r_{\text{S-O}} = 1,37$ ,  $r_{\text{S-F}} = 1,57$  Å,  $\angle \text{O-S-O} = 129^\circ 38'$ ,  $\angle \text{F-S-F} = 92^\circ 47'$ .

S. Термодинамические функции одноатомной серы, вычисленные по уравнениям (II.22) и (II.23) в температурном интервале 293,15—6000° К, приводятся в табл. 77(II). Значения постоянных  $A_F$  и  $A_S$  принимались равными 3,0544 и 8,0223 кал/г-атом·град, соответственно. Электронные составляющие вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии атома S, приведенным в табл. 77. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  не превышают 0,003 кал/г-атом·град и обусловлены главным образом неточностью принятых значений физических постоянных. Погрешность в значении  $\Phi_{6000}^*$ , обусловленная пренебрежением уровнями с энергиями возбуждения, большими 50 000 см<sup>-1</sup>, равна 10<sup>-4</sup> кал/г-атом·град.

Термодинамические функции одноатомной серы впервые были вычислены Монтомгери и Касселем [2940] ( $\Phi_T^*$  до 5000° К) и Келли [2357, 2364] ( $C_p^\circ$  до 5000° К и  $S_{298,15}^\circ$ ). В дальнейшем по значениям  $C_p^\circ$  одноатомной серы, вычисленным Келли [2357], были составлены интерполяционные уравнения, по которым были вычислены значения других термодинамических функций S. Таким образом были составлены таблицы термодинамических функций одноатомной серы в работах Келли [2363] и Вундерлиха [4345], использованные в справочнике Цейзе [4384]. В сводке Бруэра [1093] приведены результаты вычислений Монтомгери и Касселя [2940] и Келли [2357].

При вычислении термодинамических функций одноатомной серы Монтомгери и Кассель [2940] и Келли [2357] учитывали только основное электронное состояние <sup>3</sup>P атома серы. Пренебрежение последующими уровнями энергии атома серы обусловило расхождения в значениях термодинамических функций, приведенных в работах [2940, 2357, 2363, 4345, 4384, 1093] и в табл. 77(II), достигающие 0,01 и 0,1 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{5000}^*$ , соответственно.

Термодинамические функции одноатомной серы вычислялись также Гоффом и Грэтчем [1787] ( $S_T^\circ$  для S<sup>32</sup> до 2778° К), Эвансом и Уагманом [1516] ( $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  до 5000° К), Кацем и Маргрейвом [2334] ( $\Phi_T^*$  до 2000° К) и Кольским, Джильмером и Джиллесом [2462] ( $\Phi_T^*$  до 8000° К). В справочнике Бюро стандартов США [3680] приводятся значения термодинамических функций S, весьма близкие к значениям, опубликованным в работе [1516].

В работах [1787, 1516, 2334, 2462] термодинамические функции одноатомной серы были вычислены с учетом возбужденных электронных состояний атома S. Незначительные различия с соответствующими значениями, приведенными в табл. 77 (II), обусловлены различиями в значениях физических постоянных<sup>1</sup>.

Различие в значениях термодинамических функций одноатомной серы, приведенных в табл. 77 (II) и в соответствующей таблице первого издания Справочника, также обусловлено различием в принятых значениях физических постоянных.

S<sub>2</sub>. Термодинамические функции двухатомной серы, приведенные в табл. 78 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес (уравнения (II.137), (II.138)) без учета ограничения суммирования по уровням вращательной энергии. Молекула S<sub>2</sub> имеет основное электронное состояние <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>. Расщепление вращательных уровней S<sub>2</sub> в этом состоянии учитывалось по уравнениям (II.147) и (II.148). Все расчеты были выполнены по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 78<sup>2</sup>. Учет возбужденных электронных состояний a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>, b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, A<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>, B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> и C<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> молекулы S<sub>2</sub> был выполнен по уравнениям (II.120) (II.121), т. е. в предположении, что статистическая сумма по колебательно-вращательным уровням всех электронных состояний имеет то же значение, что и для основного электронного состояния.

Величины, входящие в формулы для расчета термодинамических функций S<sub>2</sub>, приведены в табл. 84.

<sup>1</sup> Различия со значениями  $S_T^\circ$ , вычисленными Гоффом и Грэтчем [1787], обусловлены также тем, что в работе [1787] приведены значения  $S_T^\circ$  одноатомной серы, состоящей только из изотопа S<sup>32</sup>.

<sup>2</sup> В табл. 78 приводятся молекулярные постоянные S<sub>2</sub><sup>32</sup>. При вычислении термодинамических функций двухатомной серы различие в значениях молекулярных постоянных изотопных модификаций молекулы S<sub>2</sub> не учитывалось.

Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  равны 0,1; 0,1 и 0,3 кал/моль·град при  $T = 300, 3000$  и  $6000^\circ\text{K}$ , соответственно. При низких температурах погрешности обусловлены главным образом неточностью учета расщепления основного  $^3\Sigma$ -состояния. При высоких температурах они обусловлены неточностью принятых значений энергий возбуждения электронных состояний, а также тем, что принятые значения колебательных постоянных плохо описывают энергии высоких колебательных уровней состояния  $X^3\Sigma$  [энергия диссоциации  $S_2$ , найденная экспериментально, отличается от полученной линейной экстраполяцией (см. стр. 339)].

Термодинамические функции двухатомной серы ранее вычисляли Монтгомери и Кассель [2940], Годнев и Свердлин [158] и Эванс и Уагман [1516].

Монтгомери и Кассель [2940] вычислили значения  $\Phi_T^*$  от  $250$  до  $5000^\circ\text{K}$  по методу Касселя [2333], используя молекулярные постоянные  $S_2$ , найденные Ноде и Кристи [3027, 1105]. Мультиплетность  $X^3\Sigma$ -состояния  $S_2$  учитывалась слагаемым  $R \ln 3$ , возбужденные электронные состояния  $S_2$  не учитывались. Колебательные постоянные  $S_2$ , использованные в расчетах Монтгомери и Касселя, близки к значениям, принятым в настоящем Справочнике, но для вращательной постоянной было принято ошибочное значение. Ошибка в определении значения  $B_e$  молекулы  $S_2$ , допущенная Ноде и Кристи [3027, 1105], была обнаружена Баджером [598], который нашел  $r_e(S_2) = 1,84 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>. В связи с этим Кроссом [1226] была вычислена поправка к значениям  $\Phi_T^*$ , вычисленным Монтгомери и Касселем [2940]. В дальнейшем значения  $\Phi_T^*$  двухатомной серы, основанные на вычислениях Монтгомери и Касселя и учете поправки к ним, найденной Кроссом, были приведены в справочниках Келли [2357], Рибо [3426], Цейзе [4384] и в работе Бруэра [1093].

Годнев и Свердлин [158] вычислили термодинамические функции  $S_2$  в интервале температур  $100$ — $5000^\circ\text{K}$  по тем же молекулярным постоянным, что и Монтгомери и Кассель [2940]. В отличие от последних Годнев и Свердлин применили для вычисления термодинамических функций  $S_2$  метод непосредственного суммирования по уровням колебательной и вращательной энергии с использованием рекуррентных соотношений Джонстона и Чапмана [2273]. Они учитывали мультиплетное расщепление вращательных уровней состояния  $X^3\Sigma_g^-$ . Однако авторам работы [158] было известно только значение постоянной  $\gamma = -0,1 \text{ см}^{-1}$  [3027]. Значение постоянной  $\epsilon$  они приняли равным нулю. Как было отмечено в работе [158], практически никакого отличия в значениях термодинамических функций  $S_2$  по сравнению с более простым учетом мультиплетности состояния  $X^3\Sigma_g^-$  слагаемым  $R \ln 3$  не наблюдается. Так же как Монтгомери и Кассель [2940], Годнев и Свердлин не учитывали возбужденные электронные состояния  $S_2$ . Значения  $C_p^\circ$  двухатомной серы, вычисленные Годневым и Свердлиным [158], приводятся в справочнике Келли [2357]. Основываясь на результатах этих вычислений, Келли [2357] составил интерполяционное уравнение для  $C_p^\circ$ , которое в дальнейшем было использовано Бруэром [1093] и Вундерлихом [4345] для вычисления энтропии  $S_2$ . Значения  $S_T^\circ$ , вычисленные Вундерлихом, приведены в справочнике Цейзе [4384]. Близкие значения  $S_T^\circ$  для  $S_2$  приводятся в справочнике Рибо [3426].

Эванс и Уагман [1516] вычислили термодинамические функции  $S_2$  до  $1500^\circ\text{K}$  по молекулярным постоянным, приведенным в книге Герцберга [2020]. Вычисления проводились по методу Майера и Гепперт-Майер (см. стр. 90) без учета мультиплетного расщепления уровней вращательной энергии основного электронного состояния и без учета возбужденных электронных состояний  $S_2$ . Значения термодинамических функций  $S_2$ , вычисленные Эвансом и Уагманом [1516], приводятся в справочниках [3680, 119a, 3894]<sup>2</sup>.

Термодинамические функции  $S_2$ , приведенные в первом издании Справочника, вычислялись по тем же молекулярным постоянным основного электронного состояния  $X^3\Sigma_g^-$ , которые приняты в настоящем издании. Расчет был выполнен по методу Гордона и Барнес, но мультиплетность состояния  $^3\Sigma_g^-$  учитывалась приближенно слагаемым  $R \ln 3$ . При вычис-

<sup>1</sup> Значению вращательной постоянной  $S_2$ , принятой в работах [3027, 1105], соответствует значение  $r_e(S_2) = 1,603 \text{ \AA}$ .

<sup>2</sup> Сталл и Зинке [3894] продолжили вычисления Эванса и Уагмана [1516] до  $3000^\circ\text{K}$ .

лении было также учтено возбужденное электронное состояние  $C^3\Sigma_u^-$ , но не учитывались электронные состояния с меньшими энергиями возбуждения, не обнаруженные в спектре  $S_2$ .

Отличие значений термодинамических функций  $S_2$ , приведенных в работах [2940, 158, 1516] и в справочниках [2357, 4384, 3426, 3680, 3894, 420], от соответствующих значений табл. 78 (II), вызвано главным образом тем, что в настоящем Справочнике учтено расщепление основного электронного состояния  $X^3\Sigma_g^-$  на подсостояния и учтены возбужденные электронные состояния  $S_2$ . Кроме того, различие в значениях термодинамических функций обусловлено использованием в прежних расчетах иных значений молекулярных постоянных  $S_2$  и универсальных физических постоянных. Лучше всего значения, приведенные в табл. 78 (II), согласуются со значениями термодинамических функций  $S_2$ , приведенными в первом издании Справочника, в работе [1516] и в справочниках [3680, 3894]. Наибольшие расхождения в значениях термодинамических функций  $S_2$  имеют место по отношению к результатам вычислений Монтгомери и Касселя [2940] и Годнева и Свердлина [158] вследствие того, что эти авторы использовали в расчетах ошибочное значение вращательной постоянной молекулы  $S_2$ .

Расхождения между значениями термодинамических функций  $S_2$ , приведенными в первом издании Справочника и в табл. 78 (II), обусловленные учетом расщепления состояния  $X^3\Sigma$  на подсостояния, а также учетом состояний  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^+$  и  $c^1\Sigma_u^-$ , составляют в значениях  $\Phi_T^*$  0,91, 0,22 и 0,56 кал/моль·град при  $T = 298, 15, 3000$  и  $6000^\circ$  К, соответственно. Примерно такова же величина расхождений между значениями термодинамических функций  $S_2$ , приведенными в настоящем Справочнике и в работах [1516, 3680, 3894].

**SO.** Термодинамические функции одноокиси серы, приведенные в табл. 79 (II), вычислены по уравнениям (II.161), (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. уравнения (II.137), (II.138)] без учета ограничения суммирования по уровням вращательной энергии. При вычислении термодинамических функций SO мультиплетность основного электронного состояния  $X^3\Sigma^-$  учитывалась слагаемым  $R \ln 3$  в значениях  $C_\Phi$  и  $C_S$ , а учет возбужденных электронных состояний выполнен в предположении, что статистическая сумма по колебательно-вращательным уровням для всех электронных состояний имеет те же значения, что и для основного электронного состояния [см. уравнения (II.120), (II.121)]. Все вычисления были выполнены на основании молекулярных постоянных SO, приведенных в табл. 78.

Постоянные, входящие в формулу для расчета термодинамических функций SO, приведены в табл. 84.

Таблица 84

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $S_2$ , SO, SH и SF

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0}{T} \cdot 10^6$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | кал/моль·град |         |
| $S_2$    | 1044,10  | 3,927          | 0,5429               | 0,30                 | 2,3584             | 3,153                      | 7,3030        | 12,2711 |
| SO       | 1652,00  | 5,327          | 0,7833               | 0,63                 | 0,96886            | 3,06                       | 6,3804        | 13,3359 |
| SH       | 3873     | 17,682         | 3,0864               | 9,53                 | 0,073462           | 7,45                       | 5,9007        | 10,8689 |
| SF       | 1165     | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | 7,6781        | 14,6336 |

Погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 79 (II), оцениваются в 0,4, 0,05 и 0,15 кал/моль·град при  $T = 300, 3000$  и  $6000^\circ$  К, соответственно. При низких температурах ( $T < 1000^\circ$  К) погрешности в значениях термодинамических функций SO обусловлены преимущественно тем, что при их вычислении не учитывалось расщепление вращательных уровней

основного состояния  ${}^3\Sigma^-$ . При высоких температурах погрешности обусловлены главным образом неточностью принятых значений энергий возбуждения электронных состояний и тем, что принятые значения колебательных постоянных плохо описывают энергию колебательных уровней, близких к диссоциационному пределу. Последнее подтверждается значительным расхождением между величиной диссоциационного предела молекулы SO, соответствующего принятым значениям колебательных постоянных, и значением энергии диссоциации SO (см. стр. 339).

Термодинамические функции газообразной одноокиси серы ранее вычисляли Монтомери и Кассель [2940] ( $\Phi_T^*$  до  $5000^\circ\text{K}$ ), Келли [2357, 2363] ( $C_p, H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $5000^\circ\text{K}$ ), Цейзе [4384] ( $S_T^\circ$  до  $3000^\circ\text{K}$ ), Эванс и Уагман [1516, 3680] (до  $1500^\circ\text{K}$ ) и авторы первого издания настоящего Справочника. Во всех этих работах использовались значения молекулярных постоянных SO, найденные Мартином [2787], которые отличаются от принятых в настоящем Справочнике. Отличительная особенность термодинамических функций SO, приведенных в настоящем Справочнике, состоит в том, что в них впервые учтены возбужденные электронные состояния SO с относительно небольшими энергиями возбуждения, до сих пор не наблюдавшиеся в спектрах. Общим для всех расчетов термодинамических функций SO является приближенный учет мультиплетности основного электронного состояния слагаемым  $R \ln 3$ .

Следует отметить, что в работах [2940, 2357, 4345, 1516, 420] при вычислении термодинамических функций SO применялись разные методы и использовались разные значения физических постоянных. Наиболее близкими к настоящему Справочнику по методу вычислений и принятым значениям физических постоянных являются термодинамические функции SO, приведенные в первом издании Справочника. Различие в значениях  $\Phi_T^*$  в первом и в настоящем изданиях Справочника составляет 0,032, 0,003 и 0,258 *кал/моль·град* при  $T = 298,15, 3000$  и  $6000^\circ\text{K}$ , соответственно. При низких температурах это различие обусловлено преимущественно различием в принятых значениях молекулярных постоянных, при высоких температурах — учетом в настоящем издании Справочника ряда возбужденных электронных состояний SO с относительно небольшими энергиями возбуждения.

**SH.** Термодинамические функции гидросульфила, приведенные в табл.83(II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. уравнения (II.137), (II.138)], значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  — по уравнениям (II.149) и (II.150). В расчетах учитывалось также возбужденное электронное состояние  $A^2\Sigma^+$ . Вычисления проводились на основании значений молекулярных постоянных SH, приведенных в табл. 78. Значения постоянных в формулах для вычисления термодинамических функций SH приводятся в табл. 84.

Погрешности в значениях термодинамических функций SH обусловлены неточностью молекулярных постоянных, в основном неточностью принятого в табл. 78 значения постоянной  $\omega_e X_e$ , которая оценивается в  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ . Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при  $T \leq 3000^\circ\text{K}$  не превосходят 0,02 *кал/моль·град*, тогда как погрешность значения  $\Phi_{6000}^*$  оценивается в 0,06 *кал/моль·град*.

Ранее термодинамические функции SH вычислялись Харом и Фридманом [1910] на электронной счетной машине. Авторы работы [1910] вывели формулы для расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов в случае, когда основным электронным состоянием молекул является состояние  ${}^2\Pi$ . При выводе использовались уравнения Хилла и Ван-Флека (I.25) для уровней вращательной энергии. Полученные в работе [1910] формулы эквивалентны формулам, выведенным Хачкурузовым и Броунштейном [445] (см. стр. 99). В отличие от последних Хар и Фридман учли ряд членов в выражении для статистической суммы по вращательным состояниям, являющихся дополнительными членами формулы Эйлера-Маклорена и имеющих существенное значение только при низких температурах. Для SH при  $T = 298,15^\circ\text{K}$  эти члены пренебрежимо малы, и поэтому при расчете табл. 83 (II) не учитывались. Центробежное растяжение, ангармоничность колебаний и колебательно-вращательное взаимодействие SH в работе [1910]

учитывались по методу Майера и Гепперт-Майер [285] (см. стр. 90) с использованием молекулярных постоянных, найденных Рамзи [3356]. Полученные Харом и Фридманом [1910] значения термодинамических функций SH до 3000° К отличаются от соответствующих значений табл. 83 (II) не более чем на 0,004 кал/моль·град для  $\Phi_T^*$  и на 0,008 кал/моль·град для  $S_T^*$ . Для  $T > 3000^\circ$  К термодинамические функции SH, по Хару и Фридману, имеют меньшие значения, чем в настоящем Справочнике, что объясняется меньшей точностью методики расчета, принятой в работе [1910].

Различие в значениях термодинамических функций SH между настоящим и первым изданиями Справочника обусловлено различием в принятых значениях молекулярных постоянных и составляет при  $T = 298,15, 3000$  и  $6000^\circ$  К в значениях  $\Phi_T^*$ , соответственно, 0,005, 0,04 и 0,06 кал/моль·град и в значениях  $S_T^*$ , соответственно, 0,006, 0,07 и 0,09 кал/моль·град.

SF. Термодинамические функции однофтористой серы, приведенные в табл. 85(II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели гармонический осциллятор— жесткий ротатор. Расчет был выполнен по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 78. Значения постоянных в уравнениях для расчета термодинамических функций SF приводятся в табл. 84.

Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  составляют 0,07, 0,5 и 0,6 кал/моль·град при  $T = 298,15, 3000$  и  $6000^\circ$  К, соответственно, и обусловлены неточностями принятых значений молекулярных постоянных и неучетом ангармоничности колебаний SF. Расхождения между термодинамическими функциями SF, вычисленными в первом и настоящем изданиях Справочника (от 0,01 до 0,15 кал/моль·град), обусловлены различием принятых в расчетах значений молекулярных постоянных (главным образом  $\omega_e$ ).

В литературе отсутствуют сведения о других расчетах термодинамических функций SF.

SO<sub>2</sub>. Термодинамические функции газообразной двуокиси серы, приведенные в табл. 80 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели ангармонический осциллятор — жесткий ротатор по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 79. При вычислении термодинамических функций ангармоничность колебаний молекулы SO<sub>2</sub> учитывалась по методу Гордона [см. уравнения (II.185), (II.186)]. Значения постоянных, использованные при вычислении термодинамических функций SO<sub>2</sub>, приведены в табл. 85.

Таблица 85

Значения постоянных для расчета термодинамических функций SO<sub>2</sub>

| Постоянная               | Значение | Постоянная                          | Значение | Постоянная  | Значение |
|--------------------------|----------|-------------------------------------|----------|---|----------|
| $\theta_1, \text{ град}$ | 1668,26  | $y_{12} \cdot T, \text{ град}$      | 2,949    | $\sigma_C T, \text{ град}$                              | 0,42224  |
| $\theta_2, \text{ град}$ | 752,760  | $y_{13} \cdot T, \text{ град}$      | 19,722   | $\frac{1}{3} \sigma_{BC} T, \text{ град}$               | 0,15241  |
| $\theta_3, \text{ град}$ | 1973,773 | $y_{23} \cdot T, \text{ град}$      | 5,610    | $\frac{\sigma_B \sigma_C}{12 \sigma_A} T, \text{ град}$ | 0,005974 |
| $x_1$                    | 0,003440 | $q_0 T^{-3/2}, \text{ град}^{-3/2}$ | 2,27002  | $A_\Phi, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$            | 5,1174   |
| $x_2$                    | 0,005733 | $\sigma_A T, \text{ град}$          | 2,91637  | $A_S, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$               | 10,0853  |
| $x_3$                    | 0,003768 | $\sigma_B T, \text{ град}$          | 0,49509  |   |          |

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций SO<sub>2</sub> при 298,15° К обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных, пренебрежением различием молекулярных постоянных изотопных модификаций молекулы SO<sub>2</sub><sup>1</sup> и неточностью принятых значений физических постоянных. Погрешности в значениях термодинамических функций SO<sub>2</sub> при 3000° К обусловлены в основном неучетом взаимо-

<sup>1</sup> Приведенные в табл. 79 значения молекулярных постоянных соответствуют S<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>.

действия колебания и вращения, а при  $6000^\circ\text{K}$  — той же причиной и неучетом ограничения суммирования по уровням вращательной энергии. Суммарная погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15, 3000$  и  $6000^\circ\text{K}$  составляет, соответственно,  $0,01, 0,15$  и  $0,5$  кал/моль·град.

Термодинамические функции газообразной двуокиси серы впервые были вычислены по молекулярным постоянным Гордоном [1804] ( $\Phi_T^*$  от  $298,16$  до  $2800^\circ\text{K}$ ) и Кроссом [1227] (от  $298,1$  до  $1800^\circ\text{K}$ ) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротор. Вычисления Гордона [1804] основывались на неверных значениях моментов инерции и  $\text{SO}_2$ , принятых по работе [2183]. Этим объясняется расхождение на  $0,4$  кал/моль·град между значениями  $\Phi_T^*$ , полученными в работах [1804, 1227]. Вычисления термодинамических функций  $\text{SO}_2$ , выполненные Кроссом [1227], были основаны на значениях моментов инерции [1228] и основных частот [602], близких к принятым в настоящем Справочнике. Термодинамические функции  $\text{SO}_2$ , вычисленные Кроссом [1227], приводятся в справочниках [2357, 4384, 3426, 4365, 2312] и в обзоре [1093]. Келли [2357] продолжил вычисления Кросса [1227] для теплоемкости  $\text{SO}_2$  до  $3000^\circ\text{K}$  и составил эмпирическое уравнение, в дальнейшем использованное им для вычисления  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  [2363]. Значения термодинамических функций  $\text{SO}_2$ , приведенные в справочнике [137], близки к значениям соответствующих величин в работе Кросса [1227]. Различие между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  двуокиси серы, полученными Кроссом [1227] и приведенными в настоящем Справочнике (до  $1800^\circ\text{K}$ ), составляет  $0,1$  кал/моль·град и обусловлено преимущественно различием в принятых значениях молекулярных и физических постоянных.

Термодинамические функции  $\text{SO}_2$  с учетом ангармоничности колебаний вычисляли Эванс и Уагман [1516] (до  $1500^\circ\text{K}$ ) по молекулярным и физическим постоянным, близким к принятым в настоящем Справочнике. Однако этим авторам не были известны экспериментальные значения констант ангармоничности  $\text{SO}_2$ , определенные в 1953 г. Шелтоном, Нильсеном и Флетчером [3699]. В работе [1516] константы ангармоничности  $\text{SO}_2$  были приближенно оценены по уравнению  $x_{ij} = 0,003 (v_i + v_j)$ , где  $v_i, v_j$  — основные частоты  $\text{SO}_2$ , а коэффициент пропорциональности вычислен на основании соответствующих данных для  $\text{SO}$ . Учет ангармоничности колебаний  $\text{SO}_2$  Эванс и Уагман проводили по методу Майера и Гепперт-Майер, распространенному Стокмейером, Кавана и Микли [3871] на многоатомные молекулы. В справочнике Бюро стандартов США [3680] для  $\text{SO}_2$  воспроизводятся результаты вычислений Эванса и Уагмана [1516], уменьшенные (для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ ) на  $0,02$  кал/моль·град. Различие между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , полученными для  $\text{SO}_2$  Эвансом и Уагманом [1516] и в настоящем Справочнике, не превосходит  $0,01$  кал/моль·град<sup>1</sup>.

Термодинамические функции  $\text{SO}_2$ , приводимые в настоящем Справочнике и в его первом издании, идентичны.

Джиок и Стивенсон [1719] измерили теплоемкость двуокиси серы от  $15$  до  $264^\circ\text{K}$  и на основании этих данных вычислили энтропию газообразной двуокиси серы  $S_{298,15}^\circ = 59,24 \pm 0,10$  кал/моль·град, принятую в справочнике Келли [2363]. Значение  $S_{298,15}^\circ$ , найденное Джиоком и Стивенсоном, в пределах погрешности своего определения совпадает со значением, вычисленным в настоящем Справочнике по молекулярным постоянным  $\text{SO}_2$ .

**S<sub>2</sub>O.** Термодинамические функции полуокиси серы, приведенные в табл. 82 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротор по молекулярным постоянным, принятым в табл. 80. Значения постоянных, использованные при вычислении термодинамических функций  $\text{S}_2\text{O}$ , приведены в табл. 87.

Погрешности в значениях термодинамических функций  $\text{S}_2\text{O}$  обусловлены преимущественно

<sup>1</sup> В 1961 г. была опубликована таблица термодинамических функций  $\text{SO}_2$ , вычисленная Гордоном [1817a] для  $T = 298,15; 300(100) 6000^\circ\text{K}$ . Вычисления выполнены по методу Пеннингтона и Коба (см. стр. 119) на основании тех же значений молекулярных и физических постоянных, что и табл. 80 (II). До  $1000^\circ\text{K}$  соответствующие значения термодинамических функций  $\text{SO}_2$ , приведенные в работе [1817a] и в табл. 80 (II), совпадают полностью. При более высоких температурах имеются систематические расхождения, связанные с использованием различных методов расчета (различия в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$  составляют  $0,096$  и  $0,322$  кал/моль·град, соответственно).

но неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $S_2O$  и неточностью принятого в табл. 80 значения частоты деформационного колебания  $\nu_2$ . Суммарная погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и 6000° К оценивается, соответственно, в 0,4, 1,5 и 2,0 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции  $S_2O$  ранее не вычислялись.

**SO<sub>3</sub>.** Термодинамические функции газообразной трехокиси серы, приведенные в табл. 81(II), вычислены в приближении модели гармонический осциллятор—жесткий ротатор по уравнениям (II.243) и (II.244) с молекулярными постоянными, принятыми в табл. 80. Значения постоянных, использованных при вычислении термодинамических функций  $SO_3$ , приведены в табл. 87.

Погрешности в значениях термодинамических функций  $SO_3$  обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных постоянных и пренебрежением ангармоничностью колебаний молекулы. Вследствие указанных причин погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и 6000° К оцениваются, соответственно, в 0,3; 0,8 и 1,0 *кал/моль·град*.

Правила определения термодинамических функций газообразной трехокиси серы [854, 454] основывались на использовании экспериментальных значений константы равновесия реакции окисления  $SO_2$  до  $SO_3$ . Расчеты термодинамических функций газообразной трехокиси серы по молекулярным постоянным  $SO_3$  были выполнены Стивенсоном<sup>1</sup>, Фонтана<sup>2</sup> (до 1500° К) и Стокмейером, Кавана и Микли [3871] (до 1200° К). Стивенсон и Фонтана вычисляли термодинамические функции  $SO_3$  в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, тогда как Стокмейер, Кавана и Микли пытались приближенно учесть в расчетах ангармоничность молекулярных колебаний. Все эти расчеты основывались на идентичных значениях структурных параметров молекулы  $SO_3$ , определенных методом дифракции электронов Палмером [3170], которые приняты также в настоящем Справочнике. Для основных частот молекулы  $SO_3$  в расчетах Стивенсона, Фонтана и авторов работы [3871] принимались, как показано Хачкурузовым [443], неверные значения.

Неверный выбор значений основных частот  $SO_3$  авторами работы [3871] частично компенсировался благодаря учету ангармоничности колебаний. Приняв для основных частот молекулы  $SO_3$  значения, предложенные Стивенсоном (см. стр. 319), авторы работы [3871] определили константы ангармоничности  $SO_3$  на основании найденных экспериментально значений константы равновесия реакции (XIII.1). Найденные таким образом «константы ангармоничности» молекулы  $SO_3$  вместе с принятыми в работе [3871] значениями основных частот были использованы Стокмейером, Кавана и Микли для вычисления термодинамических функций газообразной трехокиси серы по методу Майера и Гепперт-Майер.

Эванс и Уагман [1516] продолжили расчеты авторов работы [3871] до 1500° К и внесли поправки на изменение значений физических постоянных. Различия соответствующих значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в работе [1516] и в табл. 81(II), при  $T = 298,15, 1000$  и  $1500^\circ$  К составляет соответственно 0,160, 0,086 и 0,180 *кал/моль·град*, а между значениями  $S_T^\circ$  при тех же температурах—0,337, 0,379 и 1,175 *кал/моль·град*. Различия в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15, 1000$  и  $1500^\circ$  К, приведенных в справочниках [4384, 3426] (на основании расчетов Фонтана) и в табл. 81(II), составляют 0,21, 0,58 и 0,67 *кал/моль·град* соответственно.

Термодинамические функции газообразной трехокиси серы, вычисленные в работах [3871, 1516], приводятся во многих обзорных работах и справочниках [3508, 3680, 2364, 149, 119a]. В первом издании настоящего Справочника трехокись серы не рассматривалась.

**H<sub>2</sub>S.** Термодинамические функции сероводорода, приведенные в табл. 84(II), вычислены с учетом ангармоничности колебаний, взаимодействия колебаний и вращения и центробежного растяжения молекул  $H_2S$ . Вычисления проводились по методу Гордона<sup>3</sup> [см. уравнения (II.185), (II.186)] на основании молекулярных постоянных, приве-

<sup>1</sup> О расчетах Стивенсона авторам Справочника известно по книге Йоста и Расселла [4365] и ссылкам на них в работе [3871].

<sup>2</sup> Работа Фонтана не была опубликована. О его расчетах известно по справочникам Цейзе [4384] и Рибо [3426].

<sup>3</sup> С использованием выражения Стриппа и Керквуда [3888] для статистической суммы жесткого асимметричного волчка [см. уравнение (II.176a)].

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $\text{H}_2\text{S}$ 

| Постоянная        | Значение | Постоянная                         | Значение             | Постоянная              | Значение  |
|-------------------|----------|------------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------|
| $\theta_1$ , град | 3834,00  | $y_{23}T$ , град                   | 30,344               | $b_{11}$                | 0,000484  |
| $\theta_2$ , град | 1718,09  | $C'_0$ , град                      | 2,269                | $b_{22}$                | 0,000742  |
| $\theta_3$ , град | 3849,45  | $\rho_1$ , град $^{-1}$            | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | $b_{33}$                | 0,000356  |
| $x_1$             | 0,009416 | $\rho_2$ , град $^{-2}$            | $0,22 \cdot 10^{-8}$ | $c_{12}$                | -0,001195 |
| $x_2$             | 0,004790 | $q_0$ T $^{-3/2}$ , град $^{-3/2}$ | 0,048888             | $c_{13}$                | 0,000484  |
| $x_3$             | 0,008970 | $a_1$                              | 0,023832             | $c_{23}$                | -0,000348 |
| $y_{12}T$ , град  | 28,330   | $a_2$                              | -0,022924            | $A\Phi$ , кал/моль·град | 3,2354    |
| $y_{13}T$ , град  | 136,22   | $a_3$                              | 0,020298             | $AS$ , кал/моль·град    | 8,2035    |

денных в табл. 82. Учет центробежного растяжения молекул  $\text{H}_2\text{S}$  выполнен по уравнениям (II.222), (II.223). Значения постоянных в уравнениях (II.185), (II.186) для расчета термодинамических функций  $\text{H}_2\text{S}$  приведены в табл. 86.

Погрешности в значениях термодинамических функций  $\text{H}_2\text{S}$ , приведенных в табл. 84(II), при температурах меньше  $2000^\circ \text{K}$  обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных постоянных, а при температурах, превосходящих  $2000^\circ \text{K}$ , — отсутствием ограничения числа уровней вращательной энергии. Суммарные погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и  $6000^\circ \text{K}$  оцениваются в 0,02, 0,15 и 0,4 кал/моль·град.

Термодинамические функции сероводорода вычисляли по молекулярным постоянным  $\text{H}_2\text{S}$  Кросс [1226] (от  $212,77$  до  $1800^\circ \text{K}$ ), Эванс и Уагман [1516] (до  $1500^\circ \text{K}$ ) и Хар, Брэдли и Фридман [1909] (от  $50$  до  $5000^\circ \text{K}$ ).

Кросс [1226] вычислил термодинамические функции  $\text{H}_2\text{S}$  в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор на основании значений моментов инерции, найденных им при анализе тонкой структуры полос колебательно-вращательного спектра [1224, 1225]<sup>1</sup> и приближенных значений основных частот ( $\nu_1 = \nu_3 = 2620$ ,  $\nu_2 = 1260 \text{ см}^{-1}$ ). Значения термодинамических функций  $\text{H}_2\text{S}$ , вычисленные Кроссом, приводятся в справочниках [2364, 2363, 4384, 3426, 2312]<sup>2</sup>. Бруэр [1093] внес в результаты вычислений Кросса [1226] поправку на центробежное растяжение молекул  $\text{H}_2\text{S}$ . Вследствие приближенной методики расчета и неточности принятых значений молекулярных постоянных, полученные Кроссом значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  для  $T = 298,15$ — $1800^\circ \text{K}$  меньше значений соответствующих величин в табл. 84(II) на 0,01—0,3 кал/моль·град.

Эванс и Уагман [1516] вычислили термодинамические функции  $\text{H}_2\text{S}$  на основании колебательных постоянных, полученных Алленом, Кроссом и Кингом [504]. Расчет был выполнен с учетом ангармоничности колебаний по методу Майера и Гепперт-Майер. Вращательные составляющие термодинамических функций были вычислены в приближении жесткого ротатора, но с учетом центробежного растяжения молекул по формуле (II.220). Различия в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  от  $1000$  до  $1500^\circ \text{K}$ , полученных в работе [1516] и в настоящем Справочнике, составляют 0,02 кал/моль·град и обусловлены преимущественно различием в принятых значениях молекулярных постоянных. Термодинамические функции  $\text{H}_2\text{S}$ , вычисленные Эвансом и Уагманом [1516], приводятся в справочнике Бюро стандартов США [3680] и в книге Введенского [119a].

<sup>1</sup> В расчете принято  $I_A = 2,667 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ,  $I_B = 3,076 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ,  $I_C = 5,845 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ .

<sup>2</sup> Таблица термодинамических функций  $\text{H}_2\text{S}$ , приведенная в книге [137], по-видимому, основана на результатах расчетов Кросса.

Хар, Брэдли и Фридман [1909] вычислили термодинамические функции  $H_2S$ ,  $HDS$ ,  $HTS$ ,  $D_2S$ ,  $DTS$  и  $T_2S$  в интервале температур от 50 до  $5000^\circ K$  методом, аналогичным методу Майера и Гепперт-Майер, с учетом центробежного растяжения молекул по формуле (II.220) и выражения (II.176a) для статистической суммы по уровням вращательной энергии. Значения молекулярных постоянных  $H_2S$ , использованные в расчетах Хара, Брэдли и Фридмана, близки к значениям, принятым в настоящем Справочнике. Однако вследствие того, что в работе [1909] применялся менее точный метод учета ангармоничности колебаний, колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения молекул, при высоких температурах имеют место значительные расхождения в значениях термодинамических функций  $H_2S$ , полученных в работе [1909] и в настоящем Справочнике. Так, различие в значениях  $\Phi_{5000}^*$  и  $S_{5000}^\circ$  составляют 0,2 и 0,6<sup>1</sup> кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции сероводорода в первом издании Справочника не вычислялись.

$SF_2$ ,  $SF_4$ . Термодинамические функции двухфтористой и четырехфтористой серы, приведенные в табл. 86 (II) и 87 (II), вычислены в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор по уравнениям (II.243), (II.244) с молекулярными постоянными  $SF_2$  и  $SF_4$ , принятыми в табл. 83. Значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , а также величин  $\theta_n$ , использованных при вычислении термодинамических функций  $SF_2$  и  $SF_4$ , приведены в табл. 87.

Таблица 87

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $SO_3$ ,  $S_2O$ ,  $SF_2$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$ ,  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$

| Постоянная                | $SO_3$  | $S_2O$  | $SF_2$  | $SF_4$  | $SF_6$   | $SOF_2$ | $SO_2F_2$ |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|-----------|
| $\theta_1$ , град         | 1538    | 977     | 1223    | 1279    | 1107     | 1918    | 1826      |
| $\theta_2$ , град         | 938     | 532     | 576     | 1029    | 920,1(2) | 1163    | 1220      |
| $\theta_3$ , град         | 1918(2) | 1676    | 1151    | 801     | 1341(3)  | 763     | 796       |
| $\theta_4$ , град         | 633(2)  | —       | —       | 338     | 882(3)   | 590     | 394       |
| $\theta_5$ , град         | —       | —       | —       | 577     | 751(3)   | 1076    | 518       |
| $\theta_6$ , град         | —       | —       | —       | 1247    | 496(3)   | 561     | 2161      |
| $\theta_7$ , град         | —       | —       | —       | 765     | —        | —       | 776       |
| $\theta_8$ , град         | —       | —       | —       | 1047    | —        | —       | 1273      |
| $\theta_9$ , град         | —       | —       | —       | 666     | —        | —       | 555       |
| $C'_\Phi$ , кал/моль·град | 6,1475  | 9,1545  | 6,8396  | 11,3046 | 8,4489   | 10,3470 | 10,4674   |
| $C'_S$ , кал/моль·град    | 14,0966 | 17,1036 | 14,7887 | 19,2537 | 16,3980  | 18,2961 | 18,4165   |

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций  $SF_2$  и  $SF_4$  обусловлены неточностью принятых значений постоянных этих молекул и учетом ангармоничности колебаний. Для  $SF_2$  суммарная погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и  $6000^\circ K$  оценивается соответственно в 0,3, 1,5 и 2 кал/моль·град и для  $SF_4$  — в 1, 4 и 5 кал/моль·град.

Ранее термодинамические функции  $SF_2$  и  $SF_4$  вычислялись при подготовке первого издания настоящего Справочника. Различия в значениях термодинамических функций  $SF_2$  в настоящем издании Справочника по сравнению с первым составляют от 0,1 до 0,4 кал/моль·град и обусловлены изменением принятых значений основных частот колебаний. Различия в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  четырехфтористой серы, приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, составляют от 1 до 3 кал/моль·град. Такие большие различия вызваны существенным изменением принятых данных о структуре молекулы  $SF_4$  и ее постоянных.

**SF<sub>6</sub>.** Термодинамические функции газообразной шестифтористой серы, приведенные в табл. 88 II тома Справочника, вычислены в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор по уравнениям (II.243), (II.244) и молекулярным постоянным SF<sub>6</sub>, принятым в табл. 83. Значения постоянных, использованных при вычислении термодинамических функций SF<sub>6</sub>, приведены в табл. 87.

Погрешности в значениях термодинамических функций SF<sub>6</sub> обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных постоянных и неучетом ангармоничности колебаний. Суммарная погрешность в значениях Φ<sub>T</sub><sup>\*</sup> при 298, 15, 3000 и 6000°K оценивается, соответственно, в 0,4, 5 и 6 кал/моль·град.

Термодинамические функции шестифтористой серы ранее вычисляли Эйкен и Бертрам [1499] (C<sub>v</sub><sup>o</sup> от 273,15 до 573,15°K), Келли [2363, 2364] (H<sub>T</sub><sup>o</sup> — H<sub>298,16</sub><sup>o</sup>, S<sub>T</sub><sup>o</sup> — S<sub>298,16</sub><sup>o</sup> от 298,16 до 2000°K и S<sub>298,16</sub><sup>o</sup>), Мейер и Бьюэлл [2866] (C<sub>p</sub><sup>o</sup> от 298 до 5000°K) и Гонт [1659] (Φ<sub>T</sub><sup>\*</sup> и S<sub>T</sub><sup>o</sup> от 100 до 500°K). Значения теплоемкости SF<sub>6</sub>, вычисленные Эйкеном и Бертрамом [1499], приведены в справочнике [2312], а вычисленные Мейером и Бьюэллом [2866] — в справочнике Цейзе [4384]. В работе Эйкена и Бертрама [1499] на основании калориметрических измерений было найдено S<sub>298,15</sub><sup>o</sup>(SF<sub>6</sub>, газ) = 69,43 ккал/моль·град, что значительно ближе к значению S<sub>298,15</sub><sup>o</sup>, приведенному в настоящем Справочнике, чем в других работах.

Различие в значениях термодинамических функций SF<sub>6</sub>, приведенных в настоящем Справочнике и в указанных выше работах, обусловлено преимущественно различием в использованных значениях молекулярных постоянных, в особенности в принятом значении длины связи S — F в молекуле SF<sub>6</sub>. Небольшое различие в значениях термодинамических функций шестифтористой серы, приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлено изменениями принятых значений основных частот молекулы SF<sub>6</sub> и физических постоянных.

**SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразных SOF<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, приведенные в табл. 89 (II) и 90 (II), вычислены в приближении модели гармонический осциллятор—жесткий ротатор по молекулярным постоянным, принятым в табл. 83. Значения постоянных C<sub>v</sub><sup>o</sup>, C<sub>s</sub><sup>o</sup>, а также величин θ<sub>n</sub>, использованных при вычислении термодинамических функций SOF<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, приведены в табл. 87.

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций SOF<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных постоянных и неучетом ангармоничности колебаний. Для SOF<sub>2</sub> суммарная погрешность в значениях Φ<sub>T</sub><sup>\*</sup> при 298,15, 3000 и 6000°K оценивается, соответственно, в 0,1, 2,0 и 3,0 кал/моль·град и для SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> — в 0,2, 3,0 и 4,0 кал/моль·град.

Термодинамические функции SOF<sub>2</sub> ранее вычисляли в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор О'Лоан и Вильсон [3134] (от 273,15 до 1500°K) на основании тех же значений молекулярных постоянных, что и в настоящем Справочнике. Тем не менее различие в значениях Φ<sub>T</sub><sup>\*</sup> и S<sub>T</sub><sup>o</sup>, полученных в работе [3134] и в настоящем Справочнике, составляет 6,83 кал/моль·град, что объясняется ошибкой, допущенной О'Лоаном и Вильсоном при вычислении термодинамических функций SOF<sub>2</sub>.

Бокхофф, Петрелла и Пейс [845а] вычислили S<sub>217,78</sub><sup>o</sup>(SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, газ) = 62,63 кал/моль·град на основании результатов калориметрических измерений, а на основании вычислений по молекулярным постоянным нашли для этой величины значение 63,24 кал/моль·град. Наблюдаемое расхождение на 0,61 кал/моль·град авторы работы [845а] приписали неупорядоченности структуры твердой SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> при 0°K. Следует отметить, что Бокхофф, Петрелла и Пейс в своих расчетах использовали ошибочные значения молекулярных постоянных SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, так как принятым в настоящем Справочнике значениям молекулярных постоянных соответствует S<sub>217,78</sub><sup>o</sup>(SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, газ) = 64,14 кал/моль·град. По-видимому, в расчетах [845а] использовались ошибочные значения структурных параметров молекулы SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, найденные в работе [1619] (см. примечание на стр. 328).

В первом издании настоящего Справочника SOF<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> не рассматривались.

## § 50. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием серы является **S (крист., ромбическая)**.

Принятые в Справочнике значения энтальпии ромбической серы:  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1025 \pm 5$  ккал/г-атом;  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1053 \pm 5$  ккал/г-атом — основаны на результатах калориметрических измерений Истмана и Мак-Гавока [1441].

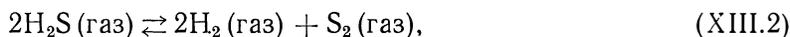
**S (газ)**. Принятое в Справочнике значение теплоты образования одноатомной серы

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{S, газ}) = 64,687 \pm 0,3 \text{ ккал/г-атом}$$

вычислено на основании значений теплоты образования и энергии диссоциации SO (см. ниже).

**S<sub>2</sub> (газ)**. Брауне, Петер и Невелинг [909] выполнили наиболее детальное исследование равновесия в парах серы при температурах, не превосходящих 1000° К, и нашли  $\Delta H_f^{\circ}(\text{S}_2, \text{газ}) = 27,8$  ккал/моль. Однако это значение неточно вследствие отсутствия надежных данных о составе паров серы.

Более надежное значение теплоты образования двухатомной серы может быть вычислено на основании результатов изучения реакции диссоциации сероводорода:



так как исследования этого равновесия проводились при температурах выше 1000° К, когда основным компонентом паров серы является S<sub>2</sub>. Эванс и Уагман [1516], основываясь на значениях константы равновесия реакции (XIII. 2), полученных Прейнером [3316], Прейнером и Шуппом [3319] и Рэндаллом и Быховским [3368], вычислили  $\Delta H_f^{\circ}(\text{S}_2, \text{газ}) = 30,806 \pm 0,15$  ккал/моль. Пересчет данных [3316, 3319, 3368] с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических свойств компонентов реакции (XIII.2) приводит к значению

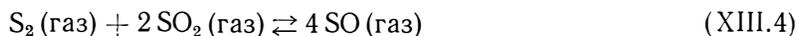
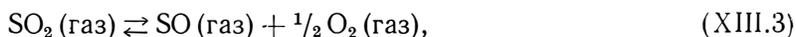
$$\Delta H_f^{\circ}(\text{S}_2, \text{газ}) = 30,87 \pm 0,15 \text{ ккал / моль},$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{S}_2) = 98,504 \pm 0,6 \text{ ккал / моль}.$$

Величина  $D_0(\text{S}_2)$  не могла быть определена однозначно по спектроскопическим данным вследствие трудности интерпретации спектра S<sub>2</sub>. Подробно этот вопрос рассмотрен Гейдоном [1668], который рекомендовал значение  $D_0(\text{S}_2) = 101 \pm 3$  ккал/моль (4,4 эв). Полученные впоследствии данные для SO и S<sub>2</sub> подтвердили правильность этого выбора (см. [918 и 1156a]). Рекомендованное Гейдоном значение  $D_0(\text{S}_2)$  в пределах погрешности определения совпадает со значением, принятым в настоящем Справочнике, но менее точно.

**SO (газ)**. Дьюинг и Ричардсон [1327] измерили константы равновесия реакций:



и вычислили по этим данным значения теплоты образования SO из S<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при 0° К, равные  $-15,4 \pm 0,3$  ккал/моль и  $-15,2$  ккал/моль. Ранее Пьер и Чипман [3245] вычислили заметно отличающееся значение ( $-18,7$  ккал/моль) на основании измерения констант равновесия реакции (XIII.4). Однако полученное Пьером и Чипманом значение теплоты образования SO по ряду причин (см. [3246, 2783]) является менее точным, чем найденное Дьюингом и Ричардсоном.

Расчеты теплоты образования SO из S<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, основанные на значениях констант равновесия реакций (XIII.3) и (XIII.4), определенных в работе [1327], и значениях термодинамических свойств компонентов этих реакций, принятых в настоящем Справочнике, привели

практически к тем же результатам, что и в работе [1327]. Найденным Дьюингом и Ричардсоном теплотам образования SO из S<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> соответствует значение стандартной теплоты образования

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{SO, газ}) = 0,1 \pm 0,3 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в настоящем Справочнике.

Энергия диссоциации SO была определена Мартином [2787] равной 119,5 ккал/моль (5,053 эв) на основании полученных им данных о преддиссоциации в системе полос C<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> — X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> в спектре молекулы SO. Однако это значение, принятое в монографиях Герцберга [2020] и Гейдона [1668]<sup>1</sup>, является неверным вследствие ошибки в нумерации полос, допущенной в работе [2787]. Норриш и Олдершоу [3103] исправили эту ошибку и заново вычислили по данным Мартина [2787] молекулярные постоянные и энергию диссоциации SO. Найденное этими исследователями значение

$$D_0(\text{SO}) = 123,574 \pm 0,030 \text{ ккал/моль}$$

принято в настоящем Справочнике.

Принятое значение D<sub>0</sub>(SO) согласуется с величиной длинноволнового предела фотохимического разложения SO<sub>2</sub> на SO и O, определенного Корнфелдом и Уигманом [2464].

**SO<sub>2</sub> (газ).** Результаты измерений теплоты сгорания серы рассмотрены Быховским и Россини [813]. Основным недостатком большинства этих работ являлась побочная реакция образования SO<sub>3</sub>.

Экман и Россини [1449], в отличие от предыдущих исследователей, измерили теплоту сгорания газообразной серы в кислороде. Это позволило им провести реакцию в условиях избытка серы, когда единственным продуктом сгорания является SO<sub>2</sub>. Экман и Россини нашли значение теплоты образования SO<sub>2</sub> (газ), равное  $-70,958 \pm 0,05$  ккал/моль. С учетом уточненного значения атомного веса серы (32,066 вместо 32,06) в Справочнике принимается

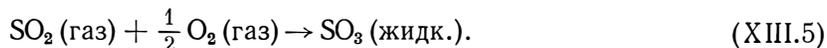
$$\Delta H^{\circ} f_{298,15}(\text{SO}_2, \text{газ}) = -70,96 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{SO}_2) = 253,014 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}.$$

**SO<sub>3</sub> (газ).** Эванс и Уагман [1516] на основании выполненных рядом авторов измерений константы равновесия диссоциации SO<sub>3</sub> (XIII.1) вычислили значение теплоты образования SO<sub>3</sub> (газ), равное  $-94,7 \pm 0,5$  ккал/моль. В настоящем Справочнике измеренные значения констант равновесия диссоциации SO<sub>3</sub> использовались для вычисления термодинамических функций SO<sub>3</sub> (газ) (см. стр. 319, 320 и 335), а не для определения теплоты образования SO<sub>3</sub>.

Значение теплоты образования SO<sub>3</sub> может быть вычислено на основании измеренного Ротом, Гро и Мейхснером [3527] теплового эффекта  $\Delta H_{298,15} = -33,66 \pm 0,06$  ккал/моль реакции



На основании значения теплоты испарения  $\Delta H_{298,15}(\text{SO}_3, \text{жидк.}) = 10,22$  ккал/моль [3508] и принятого значения теплоты образования SO<sub>2</sub> было получено

$$\Delta H^{\circ} f_{298,15}(\text{SO}_3, \text{газ}) = -94,4 \pm 0,1 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{SO}_3) = 334,709 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> В монографиях [2020, 1668] для D<sub>0</sub>(SO) ошибочно приведено значение D<sub>e</sub>(SO) (в [1668] с опечаткой).

**S<sub>2</sub>O (газ).** Теплота образования и энергия диссоциации S<sub>2</sub>O могут быть приближенно рассчитаны по границе преддиссоциации, обнаруженной Джонсом [2289], в ультрафиолетовом спектре поглощения паров этого соединения. Последняя имеет место при 31 702 см<sup>-1</sup> и соответствует диссоциации связи S — SO. Из данных, приведенных в работе [2289], следует, что найденная в ней граница преддиссоциации в спектре S<sub>2</sub>O в пределах ±300 см<sup>-1</sup> должна соответствовать энергии диссоциации связи S — SO<sup>1</sup>. Исходя из этих данных и принятых в Справочнике значений других термодимических величин, была вычислена энергия диссоциации S<sub>2</sub>O :

$$D_0(S_2O) = 214 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

принятая в настоящем Справочнике. Ей соответствует следующее значение теплоты образования

$$\Delta H^\circ_f(S_2O, \text{газ}) = -25,639 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}.$$

**SH (газ).** Энергия диссоциации радикала SH определялась в работах [3301, 3356, 22596] на основании изучения полос системы A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> — X<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>. Верхний предел возможных значений D<sub>0</sub>(SH) был определен Портером [3301] и Рамзи [3356] равным 92,7 ккал/моль по преддиссоциации, наблюдающейся в полосе 1—0. Нижний предел возможных значений D<sub>0</sub>(SH) был определен Джонсом и Рамзи [22596] равным 70,9 ккал/моль на основании исследования полосы 2—0. В работах [3301, 3356, 22596] энергия диссоциации SH определялась также по значению D<sub>0</sub>(SH) в состоянии A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(D'<sub>0</sub>(SH)) и энергии возбуждения A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-состояния SH (см. табл. 78) в предположении, что из A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-состояния SH диссоциирует на H(<sup>2</sup>S) + S(<sup>1</sup>D). Величина D'<sub>0</sub>(SH) во всех этих работах находилась линейной экстраполяцией уровней колебательной энергии A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-состояния. Наиболее точное значение D<sub>0</sub>(SH) таким способом было получено Джонсом и Рамзи [22596]. Найденное в работе [22596] значение D<sub>0</sub>(SH) = 28480 ± 1000 см<sup>-1</sup> или

$$D_0(SH) = 81,4 \pm 2,9 \text{ ккал/моль}$$

принято в настоящем Справочнике. Близкие значения D<sub>0</sub>(SH), но со значительно большими погрешностями были получены Портером [3301] (84,9 ккал/моль) и Рамзи [3356] (82,8 ккал/моль).

Теплота образования SH, соответствующая принятому значению D<sub>0</sub>,

$$\Delta H^\circ_f(SH, \text{газ}) = 34,919 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

согласуется со значением, найденным по результатам масс-спектрометрического изучения диссоциативной ионизации молекул алкилмеркаптанов под действием электронных ударов [1599, 3859, 3860] (ΔH<sup>°</sup><sub>f,298,15</sub> = 38,4 ± 5 ккал/моль), и значением, найденным по результатам изучения термической диссоциации бензил-, метил- и этилмеркаптанов в токе толуола [3675] (ΔH<sup>°</sup><sub>f,0</sub> = 32 ± 5 ккал/моль).

**H<sub>2</sub>S (газ).** Теплота сгорания сероводорода до SO<sub>2</sub> (газ) и H<sub>2</sub>O (жидк.) впервые была измерена Томсенom [3981]. Найденное им значение ΔH<sub>c,291,15</sub> = -136,71 ккал/моль было пересчитано Быховским и Россини [813] с учетом образования в продуктах сгорания серной кислоты. Исправленному значению ΔH<sub>c,291,15</sub> = -134,1 ккал/моль соответствует значение ΔH<sup>°</sup><sub>f,298,15</sub>(H<sub>2</sub>S, газ) = -5,2 ккал/моль. Томсен [3981] измерил также тепловой эффект реакции взаимодействия сероводорода с элементарным йодом. Быховский и Россини [813] на основании результатов этих измерений вычислили ΔH<sup>°</sup><sub>f,291,15</sub>(H<sub>2</sub>S, газ) = -5,5 ккал/моль. Повторение этих вычислений с учетом принятого в Справочнике значения ΔH<sup>°</sup><sub>f,298,15</sub>(H<sub>2</sub>, газ) приводит к значительно меньшей величине ΔH<sup>°</sup><sub>f,298,15</sub>(H<sub>2</sub>S, газ) = -4,7 ккал/моль.

<sup>1</sup> Аналогичного рода преддиссоциация известна в электронных спектрах S<sub>2</sub> [2037] и SO [2787], причем преддиссоциационные пределы в спектрах этих молекул совпадают с диссоциационными пределами основного электронного состояния.

Повторное измерение теплоты сгорания сероводорода было проведено Цеймером и Ротом [4386], которые тщательно учитывали образование серной кислоты. Полученному ими значению  $\Delta H_{c,298,15}(\text{H}_2\text{S}, \text{газ}) = -134,49 \text{ ккал/моль}$  соответствует  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{H}_2\text{S}, \text{газ}) = -4,82 \pm 0,15 \text{ ккал/моль}$ . Капустинский и Каньковский [210] измерили теплоту сгорания сероводорода при недостатке кислорода, что позволило избавиться от побочных реакций образования  $\text{SO}_3$  и серной кислоты. В таких условиях продуктами сгорания  $\text{H}_2\text{S}$  являются:  $\text{SO}_2$  (газ),  $\text{H}_2\text{O}$  (жидк.) и сера<sup>1</sup>. Найденной в работе [210] величине теплоты сгорания соответствует  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{H}_2\text{S}, \text{газ}) = -4,92 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ .

Теплота образования  $\text{H}_2\text{S}$  может быть также определена на основании результатов измерения равновесия реакций, в которых участвует этот газ. Измеренные Поллитцером [3289] значения константы равновесия реакции йода с сероводородом приводят к величине  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{H}_2\text{S}, \text{газ}) = -4,81 \pm 0,20 \text{ ккал/моль}$  [1516]. Данные по равновесию реакции образования  $\text{H}_2\text{S}$  из элементов, приведенные в книге Льюиса и Рандалла [283], позволили Быховскому и Россини [813] вычислить  $\Delta H^{\circ}f_{291,15}(\text{H}_2\text{S}, \text{газ}) = -5,0 \text{ ккал/моль}$ .

Таким образом, результаты определений теплоты образования сероводорода находятся в хорошем соответствии между собой. Наиболее точны значения, основанные на калориметрических измерениях Цеймера и Рота [4386] и Капустинского и Каньковского [210]. В Справочнике принимается среднее значение:

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{H}_2\text{S}, \text{газ}) = -4,87 \pm 0,10 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{H}_2\text{S}) = 172,129 \pm 0,32 \text{ ккал/моль}.$$

**SF (газ).** Энергия диссоциации молекулы SF экспериментально не определялась, но может быть приближенно оценена на основании сравнения со средними энергиями разрыва связей S—F в молекулах  $\text{SF}_4$  и  $\text{SF}_6$  и сравнения с энергиями диссоциации таких молекул, как ClF и ClO. Средняя энергия разрыва связей S—F в  $\text{SF}_4$  и  $\text{SF}_6$  равна  $78 \text{ ккал/моль}$ . Эта величина может рассматриваться в качестве верхнего предела  $D_0(\text{SF})$  на основании сравнения средних энергий связей молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{SiF}_4$  с энергиями диссоциации соответствующих двухатомных молекул: CH, CF, CCl и SiF. С другой стороны, на основании сравнения энергий диссоциации молекул окислов и фторидов элементов по периодам таблицы Менделеева можно предполагать, что  $D_0(\text{SF})$  должно быть не меньше  $D_0(\text{ClF}) = 59 \text{ ккал/моль}$ .

Таким образом, имеются основания предполагать, что  $78 \text{ ккал/моль} > D_0(\text{SF}) > 59 \text{ ккал/моль}$ . Ближайшим аналогом молекулы SF является молекула ClO, для которой  $D_0(\text{ClO}) = 63,34 \text{ ккал/моль}$ . Весьма вероятно, что энергии диссоциации изоэлектронных молекул SF и ClO имеют близкие значения.

На основании приведенных соображений в Справочнике принимается

$$D_0(\text{SF}) = 65 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

чему соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{SF}, \text{газ}) = 18,187 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

**SF<sub>2</sub> (газ).** Энергия диссоциации молекулы  $\text{SF}_2$  может быть приближенно оценена равной  $2D_0(\text{SF}) = 130 \text{ ккал/моль}$ . Более удовлетворительная оценка состоит в учете того обстоятельства, что средняя энергия связи X—Y в трехатомных молекулах  $\text{XY}_2$ , как правило, немного превосходит величину энергии диссоциации соответствующей двухатомной молекулы XY. Отношение  $\frac{E_0(\text{S—X})}{D_0(\text{SX})}$  для  $\text{H}_2\text{S}$  и SH и для  $\text{SO}_2$  и SO равно 1,03. Полагая для

<sup>1</sup> В работе [210] предполагалось, что при сгорании сероводорода образуется ромбическая сера, что не вполне очевидно.

молекул  $\text{SF}_2$  и  $\text{SF}$  величину этого отношения равной  $1,03 \pm 0,02$ , имеем  $E_0(\text{S} - \text{F})_{\text{SF}_2} = 67 \pm 7$  ккал/моль, на основании чего принимаем:

$$D_0(\text{SF}_2) = 134 \pm 14 \text{ ккал / моль.}$$

Принятому значению  $D_0(\text{SF}_2)$  соответствует

$$\Delta H^\circ_f(\text{SF}_2, \text{ газ}) = -32,313 \pm 14 \text{ ккал / моль.}$$

**$\text{SF}_4$  (газ).** Теплота образования газообразной четырехфтористой серы была определена Воном и Мьюттертисом [4074a] на основании результатов калориметрических измерений теплоты реакции гидrogenизации  $\text{SF}_4$ :

$$\Delta H^\circ_f/_{298,15}(\text{SF}_4, \text{ газ}) = -171,7 \pm 2,5 \text{ ккал / моль.}$$

Определенное в работе [4074a] значение  $\Delta H^\circ_f/_{298,15}(\text{SF}_4, \text{ газ})$  принято в Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{SF}_4) = 308,601 \pm 3 \text{ ккал / моль.}$$

**$\text{SF}_6$  (газ).** Теплота образования шестифтористой серы определялась на основании калориметрических измерений теплоты сгорания серы во фторе. Впервые такие измерения были выполнены Йостом и Клауссеном [4362], которые получили  $\Delta H^\circ_f/_{298,15}(\text{SF}_6, \text{ газ}) = -262$  ккал/моль. Это значение неточно, поскольку авторы работы [4362] не располагали достаточно чистым фтором и не учитывали возможность образования других фторидов серы.

Аналогичное исследование, проведенное недавно Гроссом [1862a], привело к значению

$$\Delta H^\circ_f/_{298,15}(\text{SF}_6, \text{ газ}) = -288,5 \pm 0,7 \text{ ккал / моль,}$$

принятому в настоящем Справочнике. Хотя детали экспериментального исследования, выполненного Гроссом, в сообщении [1862a] не приводятся, несомненно, что оно было выполнено с использованием достаточно чистого фтора. Сравнение средних энергий связей в  $\text{SF}_4$  и  $\text{SF}_6$  также показывает большую обоснованность значения, полученного Гроссом [1862a].

Принятому значению теплоты образования  $\text{SF}_6$  соответствует

$$D_0(\text{SF}_6) = 460,862 \pm 4 \text{ ккал / моль.}$$

**$\text{SOF}_2$  (газ).** Теплота образования  $\text{SOF}_2$  может быть вычислена по теплотам образования  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  [3508] и  $\text{SO}_2\text{F}_2$  (см. ниже), если предположить, что энергия отрыва атома кислорода от молекул  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{F}_2$  одинакова. Соответствующий расчет приводит к значению

$$\Delta H^\circ_f/_{298,15}(\text{SOF}_2, \text{ газ}) = -162 \pm 20 \text{ ккал / моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике.

Принятому значению теплоты образования  $\text{SOF}_2$  соответствует

$$D_0(\text{SOF}_2) = 321,472 \pm 20 \text{ ккал / моль.}$$

**$\text{SO}_2\text{F}_2$  (газ).** Теплота образования газообразного  $\text{SO}_2\text{F}_2$  вычислена Ризом, Дайблером и Франклином [3416] на основании измеренных ими значений потенциала ионизации  $\text{SO}_2$  и потенциала появления ионов  $\text{SO}_2^+$  при диссоциативной ионизации  $\text{SO}_2\text{F}_2$  под действием электронных ударов. В соответствии с приведенными в работе [3416] данными в настоящем Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ_f/_{298,15}(\text{SO}_2\text{F}_2, \text{ газ}) = -205 \pm 10 \text{ ккал / моль.}$$

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{SO}_2\text{F}_2) = 422,829 \pm 10 \text{ ккал / моль.}$$

Таблица 88

Принятые значения (в кал/моль) термохимических величин соединений серы

| Вещество                       | Состояние       | $D_0$   | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|--------------------------------|-----------------|---------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| S                              | Крист.<br>ромб. | —       | 0                    | 0                           | 0                           | 1025                           | 1053                           |
| S                              | Газ             | —       | 64 687               | 65 225                      | 65 225                      | 1563                           | 1591                           |
| S <sub>2</sub>                 | »               | 98 504  | 30 870               | 30 649                      | 30 632                      | 1829                           | 1868                           |
| SO                             | »               | 123 574 | 100                  | 106                         | 97                          | 2051                           | 2087                           |
| SO <sub>2</sub>                | »               | 253 014 | -70 353              | -70 944                     | -70 960                     | 2474                           | 2521                           |
| SO <sub>3</sub>                | »               | 334 709 | -93 061              | -94 381                     | -94 400                     | 2765                           | 2826                           |
| S <sub>2</sub> O               | »               | 214 000 | -25 639              | -26 090                     | -26 111                     | 2619                           | 2672                           |
| SH                             | »               | 81 400  | 34 919               | 35 035                      | 35 029                      | 2133                           | 2172                           |
| H <sub>2</sub> S               | »               | 172 129 | -4 178               | -4 848                      | -4 870                      | 2339                           | 2380                           |
| SF                             | »               | 65 000  | 18 187               | 18 209                      | 18 200                      | 2083                           | 2121                           |
| SF <sub>2</sub>                | »               | 134 000 | -32 313              | -32 810                     | -32 823                     | 2601                           | 2654                           |
| SF <sub>4</sub>                | »               | 308 601 | -169 914             | -171 683                    | -171 700                    | 3402                           | 3489                           |
| SF <sub>6</sub>                | »               | 460 862 | -285 175             | -288 473                    | -288 500                    | 3946                           | 4061                           |
| SOF <sub>2</sub>               | »               | 321 472 | -160 798             | -161 984                    | -162 000                    | 2932                           | 2999                           |
| SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | »               | 422 829 | -203 168             | -204 981                    | -205 000                    | 3325                           | 3407                           |

## АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(N, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>3</sub>, NO, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HNO, NF, NF<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>, FNO, NS)

В настоящей главе рассмотрены термодинамические свойства азота и его важнейших соединений с кислородом, водородом, фтором и серой. Соединения азота с другими элементами рассматриваются в главах XV и XXI—XXVI.

Элементарный азот представлен в настоящем Справочнике наиболее полно. Таблицы термодинамических свойств N, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> и N<sub>3</sub> полностью охватывают все существенные компоненты, которые могут быть образованы азотом при температурах до 20 000° К. Имеются масс-спектрометрические данные [2311, 3582, 3583, 4070a], свидетельствующие о существовании иона N<sub>4</sub><sup>+</sup>, однако нет оснований предполагать, что четырехатомный азот будет стабильным даже при не слишком высоких температурах.

Азот с кислородом, помимо рассмотренных в настоящем Справочнике соединений NO, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O, образует еще ряд окислов (например, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), которые термодинамически неустойчивы уже при температурах порядка 300—500° К (см. [475]). То же самое относится к соединениям азота с кислородом перекисного типа NO<sub>3</sub> [3651] и N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [75]. Известно также [1362] соединение N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которое устойчиво только при температурах, близких к точке кипения NO.

Из соединений азота с водородом в настоящий Справочник включены NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Эти соединения малостабильны уже при невысоких температурах; еще одно известное соединение азота с водородом, HN<sub>3</sub>, разлагается со взрывом на N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> уже при обычной температуре. Нестабильными также должны быть молекулы N<sub>2</sub>H, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> и др., идентифицированные масс-спектрометрически при разложении HN<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (см., например, [1577, 1578]).

Система H + N + O представлена в настоящем Справочнике простейшим соединением HNO. Остальные компоненты этой системы: HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>4</sub>OH и т. д. — в газообразном состоянии мало стабильны (см., например, [1478, 475]) и поэтому не рассматриваются в настоящем Справочнике.

Из соединений азота с фтором в настоящем Справочнике рассматриваются NF, NF<sub>2</sub> и NF<sub>3</sub>.

В последние годы стало известно о существовании таких соединений, как N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [3626, 3577] и N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [1146, 2610a]. Эти соединения не включены в настоящий Справочник (см. [475]).

Соединения азота с фтором и кислородом представлены в Справочнике простейшим соединением FNO. Остальные компоненты этой системы, так же как и в случае системы H + N + O, в газообразном состоянии нестабильны (см., например, [3753]).

Из известных в литературе соединений серы с азотом в настоящий Справочник включена молекула NS.

Таким образом, приведенные в настоящем Справочнике данные позволяют проводить достаточно точные расчеты термодинамических свойств систем азот — водород, азот — кислород, азот — водород — кислород. Что касается систем азот — фтор и азот — водород — фтор, то приведенные в настоящем Справочнике данные, по-видимому, недостаточно полны.

Чрезвычайно высокое значение энергии диссоциации молекулы азота  $D_0(\text{N}_2) \approx 225$  ккал/моль приводит к тому, что большинство соединений азота оказываются малостабильными, особенно при высоких температурах. Поэтому важнейшими компонентами систем,

содержащих азот, являются  $N_2$  и при очень высоких температурах  $N$ ,  $N^+$  и  $N_2^+$ . Термодинамические свойства этих веществ были вычислены до температуры  $20\ 000^\circ\text{K}$ . До  $20\ 000^\circ\text{K}$  были также вычислены термодинамические свойства  $NO$  и  $NO^+$ , так как эти соединения представляют особый интерес для расчетов концентраций электронов и ионов в газах при высоких температурах.

### § 51. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**N.** Атом азота в основном состоянии  $^4S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^3$ , которой соответствуют еще два состояния:  $^2P$  и  $^2D$ . При возбуждении одного  $2p$ -электрона возникают три группы состояний (см. стр. 37), ионизационные границы которых расположены на  $117\ 345$ ,  $132\ 660$  и  $150\ 000\text{ см}^{-1}$  выше нижнего  $^4S_{3/2}$ -уровня атома азота. Первая группа состоит из дублетных и квартетных термов с  $L = 1$  (при  $l = 0$ ) и  $L = |l|, |l \pm 1|$  (при  $l > 0$ ), вторая — из дублетных термов с  $L = 2$  (при  $l' = 0$ );  $L = 1, 2, 3$  (при  $l' = 1$ ) и  $L = l, l \pm 1, l \pm 2$  (при  $l' > 2$ ), а третья — из дублетных термов с  $L = l'$ .

Помимо рассмотренных состояний, атом азота имеет большое число термов, связанных с возбуждением  $2s$ -электрона или одновременным возбуждением двух и более электронов. Однако энергии возбуждения всех этих состояний, за исключением групп термов  $1s^2 2s 2p^3(^5S)nl''$  и  $1s^2 2s 2p^3(^3D)nl''$ , велики (свыше  $200\ 000\text{ см}^{-1}$ ), и они не рассматриваются в настоящем Справочнике.

В табл. 89 приведены уровни энергии атома азота, соответствующие шести указанным электронным конфигурациям, принятые на основании величин, рекомендуемых Мур [2941]. Уровни с близкими по величине энергиями возбуждения объединены в один с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

В таблицах Мур [2941] имеются данные об энергиях возбуждения отдельных уровней, принадлежащих к двум группам термов,  $2s^2 2p^2(^3P)nl$  и  $2s^2 2p^2(^1D)nl'$ , главным образом с  $L \leq 3$ . В связи с тем, что для остальных уровней отсутствуют экспериментальные данные об их энергиях возбуждения, последние были оценены в соответствии с общими правилами, сформулированными в гл. I, и на основании некоторых закономерностей, наблюдающихся в расположении уровней азота (см. стр. 38)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> После того как был выполнен расчет термодинамических функций одноатомного азота, была опубликована работа Эриксона [1491] (см. также [1491a]), в которой наряду с уточнением значений известных уровней энергии атома N приводится также ряд уровней, которые ранее экспериментально не наблюдались, а именно:

| Состояние                   |             | Статистический вес | Энергия,<br>$\text{см}^{-1}$ |
|-----------------------------|-------------|--------------------|------------------------------|
| электронная конфигурация    | терм        |                    |                              |
| $\dots 2s^2 2p^2(^1D) 3p'$  | $^2F_{7/2}$ | 8                  | 110715,35                    |
| $\dots 2s^2 2p^2(^1D) 3p'$  | $^2F_{5/2}$ | 6                  | 110710,95                    |
| $\dots 2s^2 2p^2(^3P) 5p$   | $^2D_{5/2}$ | 6                  | 111905,80                    |
| $\dots 2s^2 2p^2(^3P) 5p$   | $^2D_{3/2}$ | 4                  | 110853,26                    |
| $\dots 2s^2 2p^2(^1S) 3s''$ | $^2S_{1/2}$ | 2                  | 116278,83                    |
| $\dots 2s^2 2p^2(^1D) 3d'$  | $^2G_{7/2}$ | 10                 | 120149,44                    |
| $\dots 2s^2 2p^2(^1D) 3d'$  | $^2G_{7/2}$ | 8                  | 120149,54                    |

Для состояния  $2s^2 2p^2(^3P) 5p\ ^2D$  в настоящем Справочнике принята энергия состояния  $2s^2 2p^2(^3P) 6s\ ^4P$ , равная примерно  $112\ 600\text{ см}^{-1}$ , а остальные состояния, приведенные выше, отнесены к соответствующим ионизационным пределам. Уточнение значений энергий ранее известных термов N в работе [1491] не выходит за пределы  $2-6\text{ см}^{-1}$ . Исключение составляют термы  $2s^2 2p^2(^3P) 4p\ ^4P_{3/2}$ ,  $^4P_{1/2}$  и  $^4P_{1/2}$ , для которых максимальное отличие в значениях энергий по сравнению с принятыми в справочнике Мур [2941] достигает  $132\text{ см}^{-1}$ .

## Уровни энергии атома азота N

| Номер<br>уровня | Состояние  |  | Статисти-<br>ческий вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|--|-------------------------|------------------------------|
|                 | электронная конфигурация   | терм   |                         |                              |
| 0               | $1s^2 2s^2 2p^3$   | $^4S$  | 4                       | 0                            |
| 1               | $1s^2 2s^2 2p^3$   | $^2D_{5/2}$                                  | 6                       | 19223                        |
| 2               | $1s^2 2s^2 2p^3$   | $^2D_{3/2}$                                  | 4                       | 19231                        |
| 3               | $1s^2 2s^2 2p^3$   | $^2P$  | 6                       | 28840                        |
| 4               | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3s$  | $^4P$  | 12                      | 83340                        |
| 5               | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3s$  | $^2P$  | 6                       | 86190                        |
| 6               | $1s^2 2s^2 2p^4$   | $^4P, ^2S, ^2D$                              | 24                      | 88140                        |
| 7               | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3p$  | $^2S$  | 2                       | 93582                        |
| 8               | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3p$  | $^4D$  | 20                      | 94840                        |
| 9               | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3p$  | $^4P$  | 12                      | 95510                        |
| 10              | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3p$  | $^4S, ^2D$                                   | 14                      | 96810                        |
| 11              | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3p$  | $^2P$  | 6                       | 97790                        |
| 12              | $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)3s$  | $^2D$  | 10                      | 99660                        |
| 13              | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)4s$  | $P$  | 18                      | 103860                       |
| 14              | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)3d$  | $P, D, F$                                    | 90                      | 104900                       |
| 15              | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)4p$  | $S, ^2P, ^4P^*, D$                           | 54                      | 106900                       |
| 16              | $1s^2 2s^2 2p^2(^3P)5s$<br>... $2p^2(^3P)4d$<br>... $2p^2(^1D)3p$                | $P$<br>$P, D, F$<br>$^2D$                    | 118                     | 110200                       |
| 17              | ... $2p^2(^1D)3p$<br>... $2p^2(^3P)5p$<br>... $2p^2(^3P)5d$<br>... $2p^2(^3P)6s$ | $^2P$<br>$S^*, P^*, D^*$<br>$P, D, F$<br>$P$ | 168                     | 112700                       |
| 18              | ... $2p^2(^3P)6p$<br>... $2p^2(^3P)6d$<br>... $2p^2(^3P)7s$                      | $S^*, P^*, D^*$<br>$P, D, F$<br>$P$          | 162                     | 114140                       |
| 19              | ... $2p^2(^3P)7p$<br>... $2p^2(^3P)8s$<br>... $2p^2(^3P)7d$                      | $S^*, P^*, D^*$<br>$P$<br>$P, D, ^2F, ^4F^*$ | 162                     | 114960                       |
| 20              | ... $2p^2(^3P)8p$<br>... $2p^2(^3P)9s$<br>... $2p^2(^3P)8d$                      | $S^*, P^*, D^*$<br>$P$<br>$P, D, ^2F, ^4F^*$ | 162                     | 115500                       |

Таблица 89 (окончание)

| Номер<br>уровня | Состояние   |  | Статисти-<br>ческий вес | Энергия, <sup>1</sup><br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|---|--|-------------------------|---|
|                 | электронная конфигурация  | терм   |                         |   |
| 21              | . . . $2p^2(^3P)9p$<br>. . . $2p^2(^3P)9d$<br>. . . $2p^2(^3P)10s$                                | $S^*, P^*, D^*$<br>$P, D, ^2F, ^4F^*$<br>$P$                               | 162                     | 115900                                    |
| 22              | . . . $2p^2(^3P)10p, 11p$<br>. . . $2p^2(^3P)10d, 11d$<br>. . . $2p^2(^3P)11s, 12s$               | $S^*, P^*, D^*$<br>$P, D, ^2F, ^4F^*$<br>$P$                               | 324                     | 116260                                    |
| 23              | . . . $2p^2(^3P)12p$<br>. . . $2p^2(^3P)12d$<br>. . . $2p^2(^3P)13s$                              | $S^*, P^*, D^*$<br>$P, D, ^2F, ^4F^*$<br>$P$                               | 162 <sup>a</sup>        | 116550                                    |
| 24              | . . . $2p^2(^3P)4 \leq n \leq 12, 3 \leq l \leq 11$<br>. . . $2p^2(^3P)13l, 1 \leq l \leq 12$     | $L= l ,  l \pm 1 $   | 7560 <sup>b</sup>       | 117345                                    |
| 25              | . . . $2p^2(^1D)3p$<br>. . . $2p^2(^1D)3d$<br>. . . $2p^2(^1D)4 \leq n \leq 13, 0 \leq l \leq 12$ | $^2F^*$<br>$S^*, P^*, D^*, F^*, G^*$<br>$L= l ,  l \pm 1 ,$<br>$ l \pm 2 $ | 4984 <sup>b</sup>       | 132660                                    |
| 26              | . . . $2p^2(^1S)3 \leq n \leq 13, 0 \leq l \leq 12$   | $L= l $  | 1002 <sup>г</sup>       | 150000                                    |
| 27              | . . . $2s^2p^3(^5S)3 \leq n \leq 13, 0 \leq l \leq 12$  | $L= l $  | 5010 <sup>д</sup>       | 164500                                    |
| 28              | . . . $2s^2p^3(^3D)3 \leq n \leq 13, 0 \leq l \leq 12$  | $L= l $  | 15030 <sup>е</sup>      | 209600                                    |

<sup>a</sup> Приведено значение  $p_{23}$  при  $n \leq 12$ ; для  $n \leq 13$   $p_{23}=180$ .

<sup>b</sup> Приведено значение  $p_{24}$  при  $n \leq 11$ ; для  $n \leq 12$   $p_{24}=9990$ ; для  $n \leq 13$   $p_{24}=13\ 014$ .

<sup>в</sup> Приведено значение  $p_{25}$  для  $n \leq 11$ ; для  $n \leq 12$   $p_{25}=6424$ ; для  $n \leq 13$   $p_{25}=8114$ .

<sup>г</sup> Приведено значение  $p_{26}$  для  $n \leq 11$ ; для  $n \leq 12$   $p_{26}=1290$ ; для  $n \leq 13$   $p_{26}=1628$ .

<sup>д</sup> Приведено значение  $p_{27}$  для  $n \leq 11$ ; для  $n \leq 12$   $p_{27}=6450$ ; для  $n \leq 13$   $p_{27}=8140$ .

<sup>е</sup> Приведено значение  $p_{28}$  для  $n \leq 11$ ; для  $n \leq 12$   $p_{28}=19\ 350$ ; для  $n \leq 13$   $p_{28}=24\ 420$ .

\* Уровни, не наблюдавшиеся экспериментально, отмечены звездочкой.

$N^+$ . Положительный ион азота в основном  $^3P$ -состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^22s^22p^2$ , которой соответствуют еще два состояния:  $^1D$  и  $^1S$ . При возбуждении одного  $2p$ -электрона возникает одна группа состояний с электронной конфигурацией  $1s^22s^22p(^2P)nl$ , ионизационный предел которой расположен на  $238\ 846,7\ \text{см}^{-1}$  выше нижнего уровня группы—подсостояния  $^3P_0$ . Электронные состояния этой группы имеют высокие энергии возбуждения и в настоящем Справочнике не рассматриваются.

В табл. 90 приведены уровни энергии положительного иона азота, учитывающиеся в последующих расчетах и принятые на основании величин, рекомендуемых Мур [2941]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> После того как был выполнен расчет термодинамических функций  $N^+$  по принятым в табл. 90 значениям энергии уровней, были опубликованы результаты исследования спектра  $N^+$ , выполненного Эриксоном [1490]. В работе [1490] приведена более полная, чем в справочнике Мур [2941], таблица энергий уровней, причем энергии возбуждения уровней  $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D$  и  $^1S$  с электронной конфигурацией  $1s^22s^22p^2$  отличаются от приведенных в [2941] на  $0,4-1,8\ \text{см}^{-1}$ , уровня  $1s^22s2p^3\ ^5S$ —на  $383\ \text{см}^{-1}$  и уровня  $1s^22s2p^3\ ^3D$ —на  $6\ \text{см}^{-1}$ .

Таблица 90

Уровни энергии иона N<sup>+</sup>

| Номер<br>уровня | Состояние                                       |                             | Статисти-<br>ческий вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|---|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|
|                 | электронная конфи-<br>гурация                   | термы                       |                         |                              |
| 0               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>0</sub> | 1                       | 0,00                         |
| 1               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>1</sub> | 3                       | 49,1                         |
| 2               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> | 5                       | 131,3                        |
| 3               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | <sup>1</sup> D              | 5                       | 15315,7                      |
| 4               | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | <sup>1</sup> S              | 1                       | 32687                        |
| 5               | 1s <sup>2</sup> 2s2p <sup>3</sup>               | <sup>5</sup> S              | 5                       | 47168                        |
| 6               | 1s <sup>2</sup> 2s2p <sup>3</sup>               | <sup>3</sup> D              | 15                      | 92250                        |

N<sub>2</sub>. Спектр молекулярного азота является одним из наиболее хорошо изученных спектров двухатомных молекул. В настоящее время известно около 50 стабильных электронных состояний N<sub>2</sub> [3001]. На рис. 10 приведена схема этих состояний и указаны переходы, наблюдавшиеся между ними.

В настоящем Справочнике рассмотрены только те электронные состояния N<sub>2</sub>, которые имеют энергии возбуждения, не превышающие 90 000 см<sup>-1</sup>.

Основным электронным состоянием N<sub>2</sub> является состояние типа <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. В электронном спектре N<sub>2</sub> полосы, связанные с основным состоянием, относятся к неоднократно исследованным системам Лаймана — Берджа — Хопфилда (<sup>a</sup>1Π<sub>g</sub> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), Берджа — Хопфилда (<sup>b</sup>1Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) и Вегарда — Каплана (<sup>A</sup>3Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) (см. рис. 10)<sup>1</sup>. Анализ вращательной структуры полос системы <sup>a</sup>1Π<sub>g</sub> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> в спектре испускания проводился Уотсоном и Кунцем [4184, 4185] (v" = 0,1), Спинксом [3824] (v" = 10—14), Аплиардом [563] (v" = 13 и 14), Уилкинсоном и Хауком [4277] (v" = 2—5) и Лофтусом [2637] (v" = 10—15). Наиболее точными являются данные, полученные Уилкинсоном и Хауком на приборе с дисперсией 1,33 Å/мм в области 900—1700 Å и Лофтусом на приборе с дисперсией 0,43 Å/мм в области 1940—2050 Å. Канты полос этой системы, соответствующих значениям v" = 13—27, были измерены Эрман [2000, 2007] также в спектре испускания<sup>2</sup>. В поглощении полосы системы <sup>a</sup>1Π<sub>g</sub> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> наблюдались только для v" = 0 (Танака [3934], Уилкинсон [4273]).

Система <sup>b</sup>1Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> была изучена Чулановским [457], который измерил на приборе с дисперсией 8,4 Å/мм в шумановской области вращательную структуру полос этой системы, соответствующих значениям v" = 13—21, а также Уилкинсоном и Хауком [4277], которые получили полосы с v" = 6—12.

Вращательную структуру полос системы <sup>A</sup>3Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> в спектре испускания N<sub>2</sub> исследовали Жанен [2211, 2212, 2213] (v" = 3—10) и Вульф и Мелвин [4344] (v" = 4—6), а в спектре поглощения — Уилкинсон [4276]. Р. Эрман и Л. Эрман [1999, 2001, 2003] измерили канты полос этой системы в испускании (v" = 2—15).

Спектр комбинационного рассеяния N<sub>2</sub> был исследован одним из первых (Разетти [3399, 3400]). Позже этот спектр наблюдали Миллер [2913], Оксхолм и Вильямс [3159] и Стойчев [3873]. Данные, полученные в последней работе, наиболее точные.

Колесательные постоянные основного электронного состояния N<sub>2</sub>, вычисленные Эрман [2007] по кантам полос системы <sup>a</sup>1Π<sub>g</sub> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (см. выше), рекомендованы в справочнике

<sup>1</sup> В последние годы были обнаружены две новые системы полос в спектре N<sub>2</sub>, соответствующие запрещенным переходам <sup>a</sup>1Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> и Y<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (см. стр. 352—353).

<sup>2</sup> В 1934 г. Каплан и Леванс [2322] сообщили об исследовании полос системы <sup>a</sup>1Π<sub>g</sub> — X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, соответствующих значениям v" = 15—22. Результаты этого исследования, насколько известно, опубликованы не были.

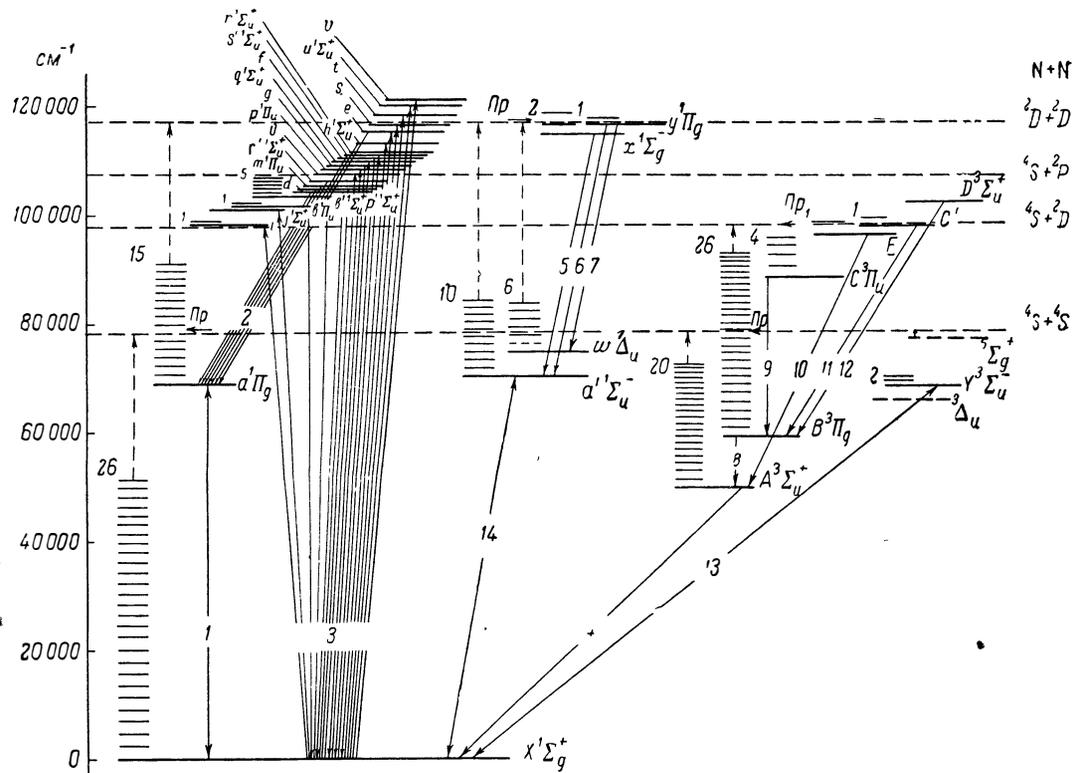


Рис. 10. Схема уровней энергии молекулы  $N_2$

Жирными горизонтальными линиями обозначены электронные состояния. Более тонкие линии соответствуют колебательным уровням. Цифра слева указывает число наблюдавшихся уровней в данном состоянии. Пунктирные стрелки указывают на диссоциационные пределы электронных состояний. Эти пределы отмечены пунктирными горизонтальными линиями. Горизонтальными стрелками (Пр) обозначены преддиссоциации. Электронные переходы, наблюдавшиеся в спектре  $N_2$ , обозначены сплошными стрелками, где 1 — система полос  $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$  (полосы Лаймана—Бёрджа—Хопфилда), 2 — системы полос Гейдона с нижним состоянием  $a^1\Pi_g$ , 3 — системы полос Бёрджа—Хопфилда с нижним состоянием  $X^1\Sigma_g^+$ , 4 — система полос  $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  (полосы Вегарда—Каплана), 5 — система полос  $x^1\Sigma_g^- - a^1\Sigma_u^-$  (пятая положительная система), 6 и 7 — системы полос  $y^1\Pi_g - a^1\Sigma_u^-$  и  $y^1\Pi_g - w^1\Delta_u$  (полосы Каплана), 8 — система полос  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  (первая положительная система), 9 — система полос  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  (вторая положительная система), 10 — система полос  $E - A^3\Sigma_u^+$ , 11 — система полос  $C' - B^3\Pi_g$  (полосы Гольдштейна—Каплана), 12 — система полос  $D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$  (четвертая положительная система), 13 — система полос  $Y^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$ , 14 — система полос  $a^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$ .

[649] и в монографии Герцберга [2020]. Однако предел схождения колебательных уровней, соответствующий этим постоянным, равен  $84\,286\text{ см}^{-1}$  при  $v_{\max} = 64$ , что не согласуется с энергией диссоциации  $N_2$ , равной  $78\,717\text{ см}^{-1}$  (см. стр.395). Постоянные, найденные в последующих работах [4277, 2637, 3873], лучше описывают имеющиеся экспериментальные данные, но также приводят к неверным значениям диссоциационного предела. Ввиду этого при подготовке настоящего Справочника были вычислены новые значения колебательных постоянных в четырехчленном уравнении, используя методику, описанную на стр. 44 (см. [477]). В качестве исходных данных были взяты величины  $\Delta G_{v+1/2}$  для  $v'' = 0-25$ , измеренные в работах Стойчева [3873] ( $v'' = 0$ ), Уилкинсона и Хаука [4277] ( $v'' = 2-3$  по системе  $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$  и  $v'' = 5-9$  по системе  $b^1\Sigma_g^+ - X^1\Sigma_g^+$ ), Вульфа и Мелвина [4344] ( $v'' = 4$ ), Лофтуса [2637] ( $v'' = 10-14$ ), Чулановского [457] ( $v'' = 15-20$ ) и Эрман [2007] ( $v'' = 21-25$  по кантам полос). В расчете также принималось, что  $\Delta G_{v_{\max}+1/2} = 0$ . Применяя метод последовательных приближений, были найдены значения колебательных постоянных основного

состояния  $N_2$ , приводящие к пределу схождения  $78\,810\text{ см}^{-1}$  при  $v_{\max} = 58$ . Эти постоянные приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 92.

В табл. 91 приведены значения  $\Delta G_{v+1/2}$ , измеренные экспериментально и вычисленные по колебательным постоянным, предложенным различными авторами, а также принятым в настоящем Справочнике и приведенным в табл. 92. Из сравнения данных, приведенных в табл. 91, видно, что значения  $\Delta G_{v+1/2}$ , вычисленные по принятым в настоящем Справочнике постоянным, удовлетворительно согласуясь с экспериментальными данными для  $v \leq 25$  (среднее отклонение составляет около  $2\text{ см}^{-1}$ ), сходятся к правильному диссоциационному пределу.

Таблица 91

Значения (в  $\text{см}^{-1}$ )  $\Delta G_{v+1/2}$  молекулы  $N_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$

| $v$        | Экспериментальные данные | Расчет по постоянным |                     |                    |
|------------|--------------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|            |                          | [2007] <sup>a</sup>  | [2637] <sup>б</sup> | табл. 92           |
| 0          | 2329,66 [3873]           | 2330,72              | 2329,66             | 2329,70            |
| 5          | 2187,7 [4277]            | 2186,51              | 2186,47             | 2184,33            |
| 10         | 2041,4 [2637]            | 2041,60              | 2041,43             | 2041,38            |
| 15         | 1892,5 [457]             | 1894,45              | 1894,53             | 1896,43            |
| 20         | 1745,7 [457]             | 1743,54              | 1745,77             | 1745,10            |
| 25         | 1590 [2007]              | 1587,35              | 1595,15             | 1583,02            |
| $v_{\max}$ | 78717                    | 84286                | 89472               | 78810 <sup>в</sup> |

<sup>a</sup>  $\Delta G_{v+1/2} = 2359,61 - 28,912(v+1) + 0,02253(v+1)^2 - 0,002036(v+1)^3$ ;  
 $v_{\max} = 64$ .

<sup>б</sup>  $\Delta G_{v+1/2} = 2358,07 - 28,376(v+1) - 0,0372(v+1)^2$ ;  $v_{\max} = 74$ .

<sup>в</sup>  $v_{\max} = 58$ .

Значения вращательных постоянных  $N_2$  в основном состоянии, принятые в настоящем Справочнике и приведенные в табл. 92, вычислены Лофтусом [2637] на основании результатов выполненных им измерений вращательной структуры полос системы  $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$  (см. выше), а также значения  $B_0 = 1,9897 \pm 0,0003\text{ см}^{-1}$ , полученного Стойчевым [3873] из спектра комбинационного рассеяния. Эти значения вращательных постоянных удовлетворительно согласуются со всеми экспериментальными данными по вращательной структуре полос  $N_2$ , за исключением данных Уотсона и Кунца [4184, 4185], которые, по мнению Уилкинсона и Хаука [4277], неточны.

Первое возбужденное состояние  $A^3\Sigma_u^+$  молекулы  $N_2$  является верхним состоянием системы полос Вегарда — Каплана, наблюдавшихся только для значений  $v' \leq 5$  [1999, 2001], и нижним состоянием первой положительной системы полос ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ), исследованной более полно [3287, 3023, 1062, 3598, 1066, 2007, 1994, 2006а, 4203а] (см. рис. 10). Наиболее тщательное изучение первой положительной системы было проведено Карроллом [1062] и Карроллом и Сейерсом [3598, 1066]. В работе [1062] на приборе с большой дисперсией была исследована вращательная структура полос 1—0, 2—1 и 3—2 этой системы и вычислены вращательные постоянные  $N_2$  в обоих состояниях. Колебательные постоянные были найдены в результате исследования большого числа других полос системы, полученных на приборе с более низкой дисперсией [3598, 1066]. В табл. 92 приведены значения молекулярных постоянных  $N_2$  в состоянии  $A^3\Sigma_u^+$ , вычисленные в работах [1062, 3598, 1066]. Экстраполяция колебательных уровней состояния  $A^3\Sigma_u^+$ , вычисленных по этим постоянным, приводит к пределу  $80\,500\text{ см}^{-1}$  при  $v_{\max} = 37$ , в то время как состояние  $A^3\Sigma_u^+$  имеет диссоциационный предел  $78\,717\text{ см}^{-1}$ , общий с основным состоянием. Для устранения этого несоот-

Принятые значения молекулярных постоянных N<sub>2</sub>

| Состояние          | $T_e$                | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | $\omega_e z_e$         | $B_e$             | $\alpha_1$           | $D_0 \cdot 10^6$  | $r_e$  |
|--------------------|----------------------|-------------------|----------------|----------------|------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|--------|
|                    | см <sup>-1</sup>     |                   |                |                |                        |                   |                      |                   | А      |
| $X^1\Sigma_g^+$    | 0                    | 2359,434          | 14,946         | 0,05111        | 0,00146                | 1,9983            | 0,01709 <sup>а</sup> | 6                 | 1,0975 |
| $A^3\Sigma_u^+$    | 50205,5 <sup>б</sup> | 1460,11           | 13,863         | 0,003466       | 0,0022667 <sup>в</sup> | 1,4550            | 0,0183               | 5,80 <sup>г</sup> | 1,2862 |
| $B^3\Pi_g$         | 59583,4 <sup>д</sup> | 1735,30           | 14,989         | 0,052839       | 0,0022079 <sup>е</sup> | 1,6386            | 0,0185               | 5,93              | 1,2120 |
| $^3\Delta_u$       | 60500 <sup>ж</sup>   | 1490 <sup>ж</sup> | —              | —              | —                      | 1,45 <sup>ж</sup> | —                    | —                 | 1,287  |
| $Y^3\Sigma_u^-$    | 66270,9              | 1517,69           | 12,22          | —              | —                      | 1,472             | 0,0161               | 5,5               | 1,2787 |
| $a'^1\Sigma_u^-$   | 68152,17             | 1530              | 12             | 0,033          | —                      | 1,480             | 0,0164               | 6                 | 1,275  |
| $a^1\Pi_g$         | 69285,6              | 1593,70           | 13,825         | —              | —                      | 1,6181            | 0,0183               | 6                 | 1,2196 |
| $\omega^1\Delta_u$ | 72101,67             | 1548              | 8              | —              | —                      | 1,498             | 0,0166               | 10                | 1,268  |
| $^5\Sigma_g^+$     | 79000 <sup>ж</sup>   | —                 | —              | —              | —                      | —                 | —                    | —                 | —      |
| $C^3\Pi_u$         | 89105                | 2035,1            | 17,08          | -2,15          | —                      | 1,8259            | 0,0195               | 6,0 <sup>з</sup>  | 1,1481 |

<sup>а</sup>  $\alpha_2 = -4,6 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>.<sup>д</sup>  $A = 42,3$  см<sup>-1</sup>.<sup>б</sup>  $\epsilon = -0,444$ ,  $\gamma = -0,002$  см<sup>-1</sup>.<sup>е</sup>  $-6,917 \cdot 10^{-13}$  v<sup>10</sup> (см. стр. 352).<sup>в</sup>  $-0,855 \cdot 10^{-9}$  v<sup>8</sup> (см. стр. 352).<sup>ж</sup> Оценка.<sup>г</sup>  $\beta_1 = 0,08 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.<sup>з</sup>  $\beta_1 = -0,013 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.

ветвистая к четырехчленному уравнению, полученному Карролом и Сейерсом [1066], в работе [477] был добавлен член  $-0,855 \cdot 10^{-9} v^8$ , вычисленный по методике, описанной на стр. 45.

Молекулярные постоянные N<sub>2</sub> в состоянии B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> могут быть также найдены из исследования полос второй (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>— B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) [1005, 1006, 1037, 2213, 1066] и четвертой (D<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>— B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) [1699] положительных систем (см. рис. 10). Однако постоянные, вычисленные Карролом [1062] и Карролом и Сейерсом [3598, 1066] для этого состояния на основании анализа полос первой положительной системы, наиболее надежны и приводятся в табл. 92 принятых значений. Колебательные уровни состояния B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, вычисленные по этим постоянным, сходятся к пределу 101 975 см<sup>-1</sup> при v<sub>max</sub> = 43, в то время как, согласно принятой в настоящем Справочнике корреляции, диссоциационный предел состояния B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> должен быть равен 98 070 см<sup>-1</sup>. Ввиду этого к четырехчленному уравнению Карролла и Сейерса [1066] для энергии колебательных уровней состояния B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> в работе [477] было добавлено слагаемое  $6,917 \cdot 10^{-13} \cdot v^{10}$ , вычисленное по методике, описанной на стр. 45.

Состояние <sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> было идентифицировано в спектре N<sub>2</sub> Огава и Танака [3116] (в испускании) и Уилкинсоном [4276a] (в поглощении), которые впервые наблюдали в ультрафиолетовой области полосы запрещенной системы Y<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>— X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. Кроме того, Карролл и Рубалкава [1065] отнесли полосу 8265,5 Å в спектре N<sub>2</sub> к системе Y<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>— B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, а не к системе <sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>— B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, как это предполагали Ле-Бланк, Танака и Юрса [2577] (см. также [1340a]). На основании анализа вращательной структуры четырех полос системы Y<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>— X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> Уилкинсон [4276a] вычислил молекулярные постоянные N<sub>2</sub> в состоянии Y<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, которые принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 92. Огава и Танака [3116] по кантам полос нашли для этого состояния менее точные значения постоянных (T<sub>00</sub> = 65850,4, ω<sub>e</sub> = 1515,7 и ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> = 11,0 см<sup>-1</sup>).

Для состояний a'<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> и ω<sup>1</sup>Δ<sub>u</sub> молекулы N<sub>2</sub> до недавнего времени были известны только переходы, связанные с состояниями x<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> (пятая положительная система) и y<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> (полосы Каплана) [2638, 2639] (см. рис. 10). Поскольку не были известны переходы из этих состояний в основное состояние, их энергии возбуждения не могли быть точно определены. В 1959 г.

Уилкинсон [4276, 4275] и Огава и Танака [3115] открыли новую систему полос  $N_2$  в вакуумной ультрафиолетовой области, отнесенную к запрещенному переходу  $a'1\Sigma_u^- - X1\Sigma_g^+$ . В результате исследования тонкой структуры полос этой системы, сфотографированной с высоким разрешением, Уилкинсон и Малликен [4280] (см. также Огава и Танака [3116]) нашли  $T_{00}(a'1\Sigma_u^-) = 67738,18 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к  $T_{00}(\omega^1\Delta_u) = 71697,68 \text{ см}^{-1}$ . Эти значения энергий возбуждения приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 92 наряду с колебательными и вращательными постоянными, определенными Лофтусом [2638] для состояния  $a'1\Sigma_u^-$  и Лофтусом и Малликеном [2639] — для состояния  $\omega^1\Delta_u$ .

Состояние  $a1\Pi_g$  молекулы  $N_2$  хорошо изучено в результате исследования полос системы Лаймана — Берджа — Хопфилда (см. стр. 349). В настоящем Справочнике молекулярные постоянные  $N_2$  в этом состоянии принимаются по данным, полученным Лофтусом [2637].

Существование состояния  $5\Sigma_g^+$ , коррелирующего с основными состояниями атомов азота ( $4S + 4S$ ), было предсказано Гейдоном [141] для объяснения преддиссоциаций в состояниях  $a1\Pi_g$  и  $B^3\Pi_g$  молекулы  $N_2$ . Херцфельд и Бройда [2054] наблюдали в видимой области спектра поглощения твердого азота полосы (без тонкой структуры), которые были отнесены ими к переходу  $5\Sigma_g^+ - A^3\Sigma_u^+$  молекулы  $N_2$ . Олденберг [3126], получив аналогичные полосы в спектре испускания газового разряда, сделал вывод, что эти полосы идентичны с полосами системы Гольдштейна — Каплана [1936, 1661, 1662], ранее отнесенными [1936] к системе  $C' - B^3\Pi_g$  молекулы  $N_2$ . Однако позднее Бройда и Перон [976a] на основании исследования изотопного эффекта в спектрах испускания, полученных в матрицах Ag или  $N_2$ , содержащих следы  $O_2$ , доказали, что полосы в видимой области, которые ранее [2054, 3126] были отнесены к системе  $5\Sigma_g^+ - A^3\Sigma_u^+$  молекулы  $N_2$ , на самом деле относятся к переходу  $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$  молекулы  $O_2$ . Поэтому в настоящее время для состояния  $5\Sigma_g^+$  молекулы  $N_2$  единственной достоверной величиной можно считать только значение энергии диссоциации этого состояния  $D_e \approx 850 \text{ см}^{-1}$ , определенное Бейесом и Кистяковским [696a] на основании результатов измерения относительной заселенности состояний  $B^3\Pi_g$  и  $Y^3\Sigma_u^-$  в спектре послесвечения активного азота. Этому значению  $D_e$  соответствует величина  $T_e(5\Sigma_g^+) \approx 79\,000 \text{ см}^{-1}$ , принятая в настоящем Справочнике.

Приведенные в табл. 92 значения молекулярных постоянных  $N_2$  в состоянии  $C^3\Pi_u$  приняты по рекомендации Герцберга [2020]. В справочнике [649] приводятся те же значения постоянных для этого состояния.

Согласно Малликену [3001], кроме рассмотренных выше состояний, у молекулы  $N_2$  должно существовать еще одно стабильное состояние с энергией возбуждения менее  $90\,000 \text{ см}^{-1}$ , относящееся к типу  $^3\Delta_u$ . Несмотря на многочисленные попытки (см., например, [2421, 696, 1994] и др.), до сих пор полосы, связанные с этим состоянием, в спектре  $N_2$  не наблюдались. В табл. 92 приведены значения молекулярных постоянных  $N_2$  в состоянии  $^3\Delta_u$ , рекомендованные Малликеном [3001] на основании выполненных им оценок.

$N_2^+$ . Основным состоянием молекулы  $N_2^+$  является состояние  $2\Sigma_g^+$ , с которым связаны три хорошо изученные системы полос:  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ ,  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  и  $C^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ . Кроме того, в спектре  $N_2^+$  наблюдалась [2214, 2215] система полос  $^2\Pi - A^2\Pi_u$ .

Система полос  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  (первая отрицательная система азота) была исследована Герцбергом [2013], Костером и Бронсом [1187], Чайлдсом [1097], Паркером [3185, 3186], Крауфордом и Цзай [1218] и Дугласом [1369]. В работе последнего были сфотографированы с высоким разрешением полосы, соответствующие переходам между высокими колебательными уровнями обоих состояний (вплоть до полосы 29—21), и на основании совместного анализа полученных данных и результатов исследований других авторов [1187, 3185, 3186, 1218] предложено следующее уравнение для энергии колебательных уровней молекулы в основном состоянии:

$$G_0(v) = 2191,00v - 16,190v^2 - 0,0303v^3 - 0,00092v^4. \quad (\text{XIV.1})$$

Уравнение (XIV.1) с большой точностью описывает энергии колебательных уровней с  $v'' \leq 21$ , найденные в результате анализа системы полос  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ , а также систем

$A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$  и  $C^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ . Однако при больших значениях  $v$  это уравнение, по-видимому, плохо аппроксимирует энергию колебательных уровней  $N_2^+$ , поскольку оно приводит к схождению уровней при  $59\,630\text{ см}^{-1}$ , в то время как энергия диссоциации  $N_2^+$  равна  $70\,396 \pm 30\text{ см}^{-1}$  (см. стр. 395). В связи с тем, что подобрать одно уравнение, удовлетворительно аппроксимирующее энергию всех колебательных уровней основного состояния  $N_2^+$  вплоть до диссоциационного предела, оказалось невозможным, для энергии уровней с  $v'' > 21$  авторами Справочника (см. [478]) было составлено уравнение

$$G_0(v) = 2234,022v - 20,01851v^2 + 0,035137v^3, \quad (\text{XIV.2})$$

сходящееся к пределу  $70\,396\text{ см}^{-1}$  при  $v_{\text{max}} = 68$ . Коэффициенты в уравнении (XIV.2) были получены (см. стр. 45) на основании значений  $G_0(20) = 36954,4$  и  $G_0(21) = 38411,7$ , найденных в работе [1369], и условий схождения колебательных уровней к диссоциационному пределу (уравнения (I.14a) и (I.14b)).

В настоящем Справочнике для вычисления энергии колебательных уровней основного состояния  $N_2^+$  с  $v'' \leq 21$  приняты значения колебательных постоянных, предложенные Дугласом [1369] (см. табл. 94), а для энергии колебательных уровней с  $v'' > 21$  принято уравнение (XIV.2).

Приведенные в табл. 94 значения вращательных постоянных ( $B_e$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) основного состояния молекулы  $N_2^+$  найдены Уилкинсоном [4271] в результате анализа тонкой структуры полос 3—6, 3—8, 3—9, 3—10, 4—10 и 4—11 системы  $C^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ . Уравнение с этими постоянными с точностью до  $\pm 0,002\text{ см}^{-1}$  дает значения  $B_v$  для  $v \leq 21$ , найденные различными авторами. Значения постоянных центробежного растяжения для состояния  $X^2\Sigma_g^+$ , приведенные в табл. 94, найдены Чайлдсом [1097] при исследовании полос 0—0 и 0—1 системы  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ . Эти постоянные хорошо согласуются с результатами последующих работ Паркера [3185] и Уилкинсона [4271].

Наличие у иона  $N_2^+$  состояния  $A^2\Pi_u$  было предсказано Бронсом [977] на основании исследования возмущений в состоянии  $C^2\Sigma_u^+$ . Впервые полосы, отнесенные к системе  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ , наблюдал Мейнел [2843, 2842] в спектре утренней зари, а затем Делби и Дуглас [1254] в лабораторных условиях. Дуглас [1370] выполнил анализ вращательной структуры полос 2—0, 3—1, 4—2 (и частично 1—0) системы  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ , сфотографированных в первом порядке 6-метровой вогнутой решетки с дисперсией  $2,5\text{ \AA/мм}$  в области  $6890-9500\text{ \AA}$ , и вычислил значения вращательных и колебательных постоянных, а также постоянной дублетного расщепления состояния  $A^2\Pi_u$ . Жанен и Инкан [2214, 2215] исследовали полосы системы  $^2\Pi - A^2\Pi_u$ , связанные с колебательными уровнями  $v'' = 2-8$  состояния  $A^2\Pi_u$ , и несколько уточнили значения колебательных постоянных<sup>1</sup>. Энергия диссоциации состояния  $A^2\Pi_u$ , вычисленная на основании этих постоянных, равна  $59\,430\text{ см}^{-1}$ . Действительное значение этой величины в предположении, что состояния  $A^2\Pi_u$  и  $X^2\Sigma_g^+$  молекулы  $N_2^+$  имеют общий диссоциационный предел, составляет  $61\,370 \pm 40\text{ см}^{-1}$ . Для уточнения описания уровней колебательной энергии состояния  $A^2\Pi_u$ , близких к диссоциационному пределу, при подготовке настоящего Справочника колебательные постоянные, найденные в работе [2214], были дополнены согласно методике,

<sup>1</sup> Нумерация колебательных уровней состояния  $A^2\Pi_u$  молекулы  $N_2^+$  долгое время являлась предметом дискуссии. Ввиду того что полоса 0—0 системы  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$  в спектре не наблюдалась, Багаряцкий и Федорова [78] высказали предположение, что нумерация должна быть уменьшена на единицу по сравнению с нумерацией, предложенной Мейнелом [2843] и принятой Дугласом [1370] и Жаненом и Инканом [2214, 2215]. Николлс [3066] считает, что отсутствие полосы 0—0 системы  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$  молекулы  $N_2^+$  в области  $1,1\text{ мк}$  объясняется сильным поглощением  $H_2O$  в этой области. Наконец, Лю [2615] на основании сравнения вычисленного и наблюдаемого изотопного смещения в полосах  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$  показал, что нумерация колебательных уровней состояния  $A^2\Pi_u$ , предложенная Мейнелом [2843] и принятая в настоящем Справочнике, правильная.

Таблица 93

Значения (в  $см^{-1}$ )  $G_0(v)$  и  $B_v$  молекулы  $N_2^+$  в состоянии  $B^2\Sigma_u^+$ 

| $v$ | $G_0(v)$ | $B_v$ | $v$ | $G_0(v)$ | $B_v$ |
|-----|----------|-------|-----|----------|-------|
| 0   | 0        | 2,073 | 26  | 36308,9  | 1,063 |
| 1   | 2371,5   | 2,049 | 27  | 36970,7  | 1,036 |
| 2   | 4690,3   | 2,025 | 28  | 37608,3  | 1,003 |
| 3   | 6950,7   | 2,002 | 29  | 38215,7  | 0,977 |
| 4   | 9147,1   | 1,968 | 30  | 38797,7  | 0,948 |
| 5   | 11269,9  | 1,926 | 31  | 39352,7  | 0,920 |
| 6   | 13310,9  | 1,896 | 32  | 39879,7  | 0,891 |
| 7   | 15262,0  | 1,852 | 33  | 40379,7  | 0,863 |
| 8   | 17100,2  | 1,810 | 34  | 40853,7  | 0,834 |
| 9   | 18827,1  | 1,763 | 35  | 41299,7  | 0,804 |
| 10  | 20423,8  | 1,710 | 36  | 41719,7  | 0,772 |
| 11  | 21903,7  | 1,653 | 37  | 42112,7  | 0,739 |
| 12  | 23275,1  | 1,595 | 38  | 42478,7  | 0,702 |
| 13  | 24551,4  | 1,545 | 39  | 42817,7  | 0,668 |
| 14  | 25747,7  | 1,494 | 40  | 43129,7  | 0,634 |
| 15  | 26874,3  | 1,452 | 41  | 43414,7  | 0,597 |
| 16  | 27941,4  | 1,404 | 42  | 43672,7  | 0,561 |
| 17  | 28956,9  | 1,367 | 43  | 43903,7  | 0,522 |
| 18  | 29922,9  | 1,328 | 44  | 44108,7  | 0,482 |
| 19  | 30844,9  | 1,293 | 45  | 44285,7  | 0,440 |
| 20  | 31726,9  | 1,256 | 46  | 44435,7  | 0,394 |
| 21  | 32571,9  | 1,220 | 47  | 44559,7  | 0,346 |
| 22  | 33381,9  | 1,188 | 48  | 44657,7  | 0,292 |
| 23  | 34156,9  | 1,152 | 49  | 44730,7  | 0,230 |
| 24  | 34900,9  | 1,119 | 50  | 44778,7  | 0,150 |
| 25  | 35618,6  | 1,088 | 51  | 44802,7  | 0,030 |

описанной на стр. 45, значением  $\omega_e z_e = -0,00011 \text{ см}^{-1}$  [478]. При этом схождение колебательных уровней к истинному значению  $D_0(N_2^+, A^2\Pi_u)$  достигается при  $v_{\max} = 67$ .

В табл. 94 приведены значения колебательных постоянных  $N_2^+$  в состоянии  $A^2\Pi_u$ , найденные Жаненом и Инканом [2214] и уточненные в работе [478], и значения вращательных постоянных, найденные Дугласом [1370].

Молекулярные постоянные  $N_2^+$  в состоянии  $B^2\Sigma_u^+$  были определены в ряде работ (Герцберг [2013], Костер и Бронс [1187], Чайлдс [1097]) на основании результатов исследования полос системы  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ , соответствующих  $v' \leq 13$ . Дуглас [1369], исследуя ту же систему, получил полосы, соответствующие переходам на более высокие колебательные уровни состояния  $B^2\Sigma_u^+$  вплоть до  $v' = 29$ . Данные, полученные Дугласом, свидетельствуют об аномальной зависимости колебательных уровней состояния  $B^2\Sigma_u^+$  от  $v$  (как это предполагал Гейдон [1668]). Дуглас объяснил это явление сильным взаимодействием между состояниями  $B^2\Sigma_u^+$  и  $C^2\Sigma_u^+$ , которое приводит к взаимному отталкиванию потенциальных кривых обоих состояний и искажению формы этих кривых (см. также [1840]). Эта аномалия настолько велика, что для состояния  $B^2\Sigma_u^+$  оказалось невозможным составить обычное степенное уравнение для  $G_0(v)$  и  $B_v$ . Поэтому вместо того, чтобы рекомендовать в настоящем Справочнике какие-либо значения молекулярных постоянных  $N_2^+$  в состоянии  $B^2\Sigma_u^+$ , в табл. 93 приводятся значения  $G_0(v)$  и  $B_v$  для этого состояния. Для значений  $v \leq 29$  соответствующие величины найдены экспериментально Дугласом [1369], а для  $v > 29$  они получены авторами

Принятые значения молекулярных постоянных  $N_2^+$ 

| Состояние               | $T_e$                | $\omega_e$           | $\omega_e x_e$      | $\omega_e y_e$       | $\omega_e z_e$       | $B_e$             | $\alpha_1$           | $D_0 \cdot 10^6$  | $r_e$             |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
|                         | см <sup>-1</sup>     |                      |                     |                      |                      |                   |                      |                   | А                 |
| $X^2\Sigma_g^+$         | 0                    | 2207,19 <sup>а</sup> | 16,146 <sup>а</sup> | -0,0285 <sup>а</sup> | 0,00092 <sup>а</sup> | 1,9258            | 0,01743 <sup>б</sup> | 5,90 <sup>в</sup> | 1,118             |
| $A^2\Pi_u$              | 9168,4 <sup>г</sup>  | 1903,42              | 15,00               | —                    | -0,00011             | 1,722             | 0,018                | 4,0               | 1,165             |
| $B^2\Sigma_u^{+\Delta}$ | 25566,0 <sup>е</sup> | —                    | —                   | —                    | —                    | —                 | —                    | 6,85              | —                 |
| $C^2\Sigma_u^+$         | 64619,5              | 2064,5               | 7,7                 | -0,56                | —                    | 1,62 <sup>ж</sup> | —                    | —                 | 1,22 <sup>з</sup> |

<sup>а</sup> Эти постоянные описывают колебательные уровни энергии для  $v = 0-21$ . Для  $v = 22-68$  справедливо уравнение  $G_0(v) = 2234,022v - 20,01851v^2 + 0,035137v^3$ .

<sup>б</sup>  $\alpha_2 = -0,000164$  см<sup>-1</sup>. <sup>в</sup>  $\beta_1 = 0,29 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>. <sup>г</sup>  $A = 81,5$  см<sup>-1</sup>.

<sup>д</sup> Значения  $G_0(v)$  и  $B_v$  для всех колебательных уровней состояния  $B^2\Sigma_u^+$  приведены в табл. 93

<sup>е</sup> Приведено значение  $\nu_{00}$ .

<sup>ж</sup> Приведено значение  $B_0$  по Сетлову [3689].

<sup>з</sup> Приведено значение  $r_0$ .

Справочника при помощи графической экстраполяции; при этом принято, что состояние  $B^2\Sigma_u^+$ , так же как и  $A^2\Pi_u$ , имеет общий диссоциационный предел с основным состоянием, т. е.  $D_0(N_2^+, B^2\Sigma_u^+) = 44\,830$  см<sup>-1</sup>. Исключение составляет величина постоянной центростремительного растяжения  $D_0$  для состояния  $B^2\Sigma_u^+$ , которая принята в настоящем Справочнике согласно рекомендации Чайлдса [1097] и приведена в табл. 94.

Экспериментальные данные об уровнях колебательной и вращательной энергии молекулы  $N_2^+$  в состоянии  $C^2\Sigma_u^+$  весьма немногочисленны (экспериментальные данные имеются только для  $v \leq 8$ ), однако известно, что аномалии в значениях энергии уровней этого состояния имеют место уже при малых  $v$ .

Попытки определить значения колебательных постоянных предпринимались Уотсоном и Кунцем [4183] и Бером и Мишером [607]. Постоянные, найденные Уотсоном и Кунцем, как показал Сетлов [3689], неверны из-за неправильной нумерации колебательных уровней, принятой в работе [4183]. Постоянные, найденные Бером и Мишером, не совсем удовлетворительно описывают экспериментальные данные, полученные в других работах [3933, 4271]. В частности, расхождение вычисленного и экспериментально определенного значения  $G_0(v)$  для  $v = 8$  превышает 20 см<sup>-1</sup>. Однако при наличии сильных возмущений уровней энергии состояния  $C^2\Sigma_u^+$  вычисление более точных значений колебательных постоянных нецелесообразно. Поэтому колебательные постоянные этого состояния, рекомендованные Бером и Мишером [607], принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 94. В этой же таблице приведена вращательная постоянная  $B_0$  состояния  $C^2\Sigma_u^+$ , найденная Сетловым [3689]. Величина этой постоянной имеет большую погрешность, поскольку аномалии в значениях  $B_v$  особенно значительны при малых  $v$ .

<sup>1</sup> После того как был проведен выбор молекулярных постоянных  $N_2^+$  и выполнен расчет термодинамических функций, была опубликована работа Карролла [1064], посвященная исследованию системы  $C^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ , полученной с большим разрешением. На основании анализа 15 полос Карролл определил значения  $\Delta G_{v+1/2}$  и  $B_v$  для  $v' = 0-6$ . Величины  $\Delta G_{v+1/2}$ , найденные в работе [1064], удовлетворительно согласуются с вычисленными по принятым в настоящем Справочнике постоянным (максимальные расхождения не превышают 4 см<sup>-1</sup>), в то время как значение  $B_0 = 1,5098$  существенно отличается от приведенного в табл. 94.

NO. Основным электронным состоянием молекулы NO является состояние  ${}^2\Pi_r$ . В настоящем Справочнике рассматриваются также шесть возбужденных электронных состояний NO:  $A^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Pi$ ,  $C^2\Pi$ ,  $D^2\Sigma^+$ ,  $B'^2\Delta$  и  $E^2\Sigma^+$  (см. рис. 11) — с энергиями возбуждения от 43964,5 до 60629  $\text{см}^{-1}$ . Наличие такого большого числа электронных состояний в сравнительно узкой области являлось в течение многих лет источником затруднений и путаницы при

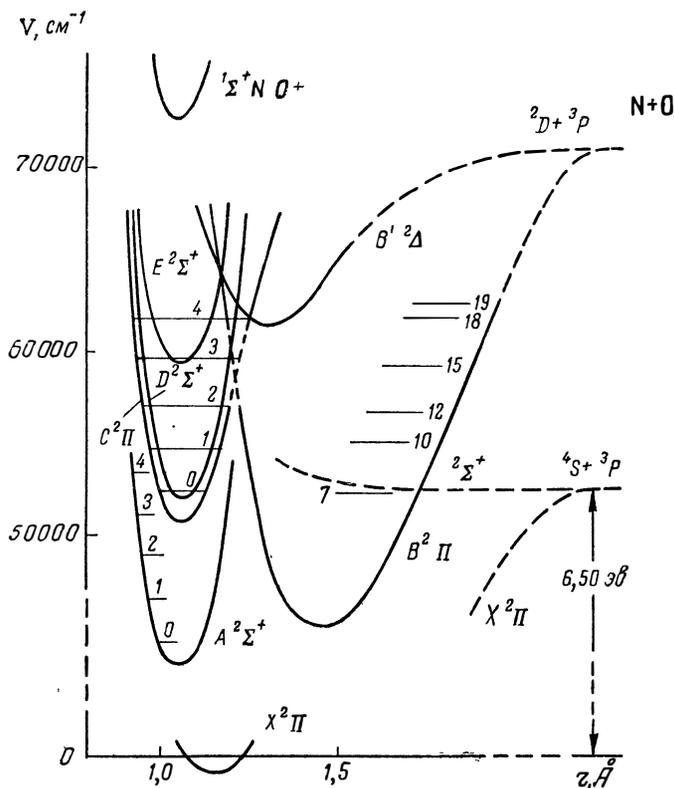


Рис. 11. Схема потенциальных кривых молекулы NO; (Герцберг, Лагерквист и Мишер [2036])

анализе и интерпретации электронных спектров NO. Однако в настоящее время в результате работ Сатклиффа и Уолша [3902], Герцберга, Лагерквиста и Мишера [2036], Барроу и Мишера [658] и Лагерквиста и Мишера [2528] вопрос об интерпретации этих состояний можно считать решенным<sup>1</sup>.

Основное состояние  $X^2\Pi_r$  молекулы NO связано переходами со всеми возбужденными состояниями, с образованием систем полос  $\gamma$  ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ ),  $\beta$  ( $B^2\Pi_r - X^2\Pi_r$ ),  $\delta$  ( $C^2\Pi_r - X^2\Pi_r$ ),  $\epsilon$  ( $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ ),  $\beta'$  ( $B'^2\Delta - X^2\Pi_r$ ) и  $E^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ . Данные, полученные при исследованиях  $\gamma$ -полос ([1881, 3628, 1663, 3627] и др.) и особенно  $\delta$ -полос ([2036] и др.),  $\epsilon$ -полос

<sup>1</sup> Существуют также более высокие состояния NO [3927, 658, 3902, 3932], образующие ридберговские серии; однако их энергии возбуждения превышают 100 000  $\text{см}^{-1}$ , и поэтому в настоящем Справочнике эти состояния не рассматриваются.

Согласно Малликену [2982] (см. также [950]), молекула NO должна иметь еще одно стабильное состояние ( ${}^4\Pi$ ) с энергией возбуждения около 4,5 эВ (около 36 000  $\text{см}^{-1}$ ). Однако Бернштейн и Герцберг [761a] не обнаружили в спектре NO систему полос, связанную с этим состоянием. Гудив и Кац [1795a] на основании исследования спектра поглощения NOCl в ультрафиолетовой области предположили, что состояние  ${}^4\Pi$  молекулы NO имеет энергию возбуждения около 8000  $\text{см}^{-1}$ . Наконец, в 1960 г. Бройда и Перон [976a] предположительно отнесли полосы, наблюдавшиеся в матрице Ag, содержащего следы  $N_2$  и  $O_2$  при температуре 4,2° K, к переходу  ${}^4\Pi - X^2\Pi$  молекулы NO и оценили энергию возбуждения состояния  ${}^4\Pi$  равной 4,7 эВ. По-видимому, в настоящее время нельзя рекомендовать какие-либо достоверные значения молекулярных постоянных NO в этом состоянии, и поэтому оно не принимается во внимание в последующих расчетах.

([658] и др.) и  $\beta'$ -полос ([606а, 2906, 2908] и др.), не позволяют вычислить достаточно точные значения молекулярных постоянных основного состояния, так как в этих системах наблюдались полосы, соответствующие переходам или только на один колебательный уровень этого состояния  $v'' = 0$  ( $\delta$ ,  $\epsilon$  и  $\beta'$ -системы), или, в случае  $\gamma$ -полос, на уровни со значениями  $v'' \leq 8$  (Гейдон [1663]). Исследования  $\beta$ -системы NO дали с этой точки зрения наиболее ценные результаты. Дженкинс, Бартон и Малликен [2232] в 1927 г., используя спектрограф с решеткой (дисперсия около  $0,97 \text{ \AA/мм}$  во втором порядке), провели тщательный анализ большого числа полос  $\beta$ -системы, соответствующих значениям  $v''$  от 4 до 16, и вычислили значения колебательных постоянных. В 1954 г. Брук и Каплан [978], используя прибор с низкой дисперсией (около  $58 \text{ \AA/мм}$ ), измерили канты полос  $\beta$ -системы вплоть до значения  $v'' = 23$ . Полосы  $\beta$ -системы, соответствующие малым значениям  $v''$ , наблюдали Шмид [3628] и Гейдон [1664], однако точность измерений в этих работах была невелика. В спектре поглощения (Герцберг, Лагерквист и Мишер [2036])  $\beta$ -полосы были измерены только для  $v'' = 0$ .

Наиболее точные значения энергии нижних колебательных уровней основного состояния были получены при исследовании колебательно-вращательного спектра NO, расположенного в инфракрасной области [1748, 3067, 3694, 3972]. В работе Джиллетта и Истера [1748] на основании обработки результатов измерений полос  $1-0$ ,  $2-0$  и  $3-0$  в инфракрасном спектре и  $\beta$ -полос в электронном спектре [2232] были вычислены колебательные постоянные, которые практически не изменились в результате последующих измерений инфракрасных полос в работах Николса, Хауса и Нобла [3067] (полосы  $2-0$  и  $3-0$ ), а также Шоу [3694] и Томпсона и Грина [3972] (полоса  $1-0$ ).

Таблица 95

Энергии колебательных уровней  $G_0(v)$  молекулы NO в состоянии  $X^2\Pi_r$   
(в  $\text{см}^{-1}$ )

| $v$              | Экспериментальные данные    | Расчет по постоянным |                     |                    |
|------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|                  |                             | [2232] <sup>а</sup>  | [1748] <sup>б</sup> | табл. 97           |
| 1                | 1876,10 [3972]              | 1877,73              | 1876,09             | 1876,52            |
| 2                | 3724,16 [3067]              | 3726,84              | 3724,23             | 3724,33            |
| 3                | 5544,28 [3067]              | 5547,51              | 5544,42             | 5543,75            |
| 11               | 19098,2 [2232] <sup>в</sup> | 19101,7              | 19098,7             | 19097,6            |
| 12               | 20666,4 [2232] <sup>в</sup> | 20669,8              | 20667,0             | 20666,9            |
| 13               | 22206,1 [2232] <sup>в</sup> | 22209,6              | 22207,2             | 22208,0            |
| 21               | 33483 [978] <sup>в</sup>    | 33483                | 33519               | 33475              |
| 22               | 34752 [978] <sup>в</sup>    | 34757                | 34807               | 34742              |
| 23               | 35992 [978] <sup>в</sup>    | 35999                | 36067               | 35976              |
| $v_{\text{max}}$ | 52450                       | 55175                | 63562               | 52489 <sup>г</sup> |

<sup>а</sup>  $G_0(v) = 1892,119v - 14,4243v^2 + 0,04021v^3 - 0,001351v^4$ ;  $v_{\text{max}} = 51$ .

<sup>б</sup>  $G_0(v) = 1890,08v - 13,97v^2 + 0,0012v^3$ ;  $v_{\text{max}} = 67$ .

<sup>в</sup> Вычислено по экспериментально определенным значениям  $\Delta G_{v+1/2}$ .

<sup>г</sup>  $v_{\text{max}} = 47$ .

Колебательные постоянные, вычисленные Джиллеттом и Истером [1748], точно описывают только нижние колебательные уровни, тогда как постоянные, предложенные Дженкинсом, Бартоном и Малликеном [2232], более точно описывают высокие колебательные уровни (см. табл. 95).

Ввиду того что экстраполяция колебательных уровней по значениям постоянных, рекомендованным в работах [1748, 2232], не приводит к диссоциационному пределу NO, равному  $52\,476\text{ см}^{-1}$  (см. стр. 396), при подготовке настоящего Справочника были заново вычислены значения колебательных постоянных для основного электронного состояния NO в уравнении четвертой степени по методу, изложенному на стр. 44. В расчете были использованы значения  $G_0(v)$  для  $v=1$  по Томпсону и Грину [3972], для  $v=2$  и  $3$  по Николсу, Хаусу и Ноблу [3067], для  $v=4-13$  по Дженкинсу, Бартону и Малликену [2232], для  $v=16-23$  по Бруку и Каплану [978], а также округленное значение энергии диссоциации NO ( $52\,500\text{ см}^{-1}$ ). Путем последовательных приближений были вычислены при  $v_{\text{max}}=47$  значения постоянных, приведенные в табл. 97; кроме того, в табл. 95 дано сравнение нескольких значений  $G_0(v)$ , вычисленных по новым постоянным и определенных экспериментально.

Следует отметить, что, поскольку основное состояние NO является состоянием  ${}^2\Pi_r$ , имеются два набора колебательных уровней для каждого из подсостояний  ${}^2\Pi_{1/2}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}$ , сдвинутых друг относительно друга примерно на  $124\text{ см}^{-1}$ . Величины  $\Delta G_{v+1/2}$  для этих подсостояний отличаются примерно на  $0,2\text{ см}^{-1}$  для  $v=0$  и на  $10\text{ см}^{-1}$  для  $v=23$ . Джиллетт и Истер [1748] и Дженкинс, Бартон и Малликен [2232] составили уравнения для колебательной энергии каждого подсостояния в отдельности. Принятые в настоящем Справочнике значения колебательных постоянных являются усредненными для обоих подсостояний. Соответствующая погрешность величины  $\omega_0$  составляет  $\pm 0,1\text{ см}^{-1}$ ; для остальных постоянных погрешность практически равна нулю.

Значения вращательных постоянных молекулы NO в состоянии  $X^2\Pi_r$  неоднократно вычислялись на основании результатов исследования электронного ([2232] и др.), колебательно-вращательного [1748, 3067, 3694, 3972, 2454], вращательного инфракрасного [3167] и микроволнового [1031, 1643, 1645, 1644, 1534, 1535] спектров. В работе Томпсона и Грина [3972], посвященной исследованию основной полосы инфракрасного спектра NO, дана сводка результатов основных предшествующих работ по определению вращательных постоянных. Наилучшее согласие с величинами  $B_v$ , найденными экспериментально (до  $v=13$ ), дает расчет по постоянным, полученным Джиллеттом и Истером [1748] в результате совместной обработки выполненных ими измерений инфракрасных полос  $3-0$ ,  $2-0$  и  $1-0$  и данных Дженкинса, Бартона и Малликена [2232]. В частности, величина  $B_0 = 1,6957\text{ см}^{-1}$ , вычисленная по этим постоянным, практически совпадает с величиной  $B_0 = 1,6958\text{ см}^{-1}$ , найденной Галлагером и Джонсоном [1644] в результате микроволновых измерений, и величиной  $B_0 = 1,6956\text{ см}^{-1}$ , определенной Паликом и Рао [3167] из вращательного инфракрасного спектра NO. Аналогичным образом имеет место хорошее согласие между вычисленными и экспериментально определенными эффективными значениями вращательной постоянной для каждого из подсостояний. Величины  $B_e$  и  $a_1$  молекулы NO в основном состоянии, определенные Джиллеттом и Истером [1748], принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 97.

Постоянная центробежного растяжения определялась экспериментально в ряде работ, посвященных исследованию инфракрасного [1748, 3694, 3972] и микроволнового спектра [1644] молекулы NO. Наиболее надежными можно считать измерения Томпсона и Грина [3972], где величина  $D_0 = D_1 = 5,1 \cdot 10^{-6}\text{ см}^{-1}$  была получена в результате анализа вращательной структуры полосы  $1-0$  с максимальным значением  $J$ , равным 33,5. Величины, найденные другими авторами, близки к этому значению ( $5,0 \cdot 10^{-6}$  по Джиллетту и Истеру [1748],  $6 \cdot 10^{-6}$  по Шоу [3694],  $5,9 \cdot 10^{-6}$  по Галлагеру и Джонсону [1644]). В таблице принятых значений молекулярных постоянных NO приводится величина  $D_0$  для состояния  $X^2\Pi_r$ , найденная в работе Томпсона и Грина [3972].

Определение постоянной спин-орбитального взаимодействия  $A$  молекулы NO в основном состоянии проводилось в ряде работ, посвященных исследованию электронного и инфракрасного спектров NO. В настоящем Справочнике пренебрегается зависимостью  $A$  от колебательного квантового числа  $v$  и принимается, что  $A = A_0 = 123,3\text{ см}^{-1}$ , согласно данным, полученным Шоу [3694].

Поскольку отношение  $A/B \approx 73$ , в основном состоянии  ${}^2\Pi_r$  молекула NO имеет тип связи, близкий к случаю Гунда а.

Исследование микроволнового спектра NO [1643, 1644, 1534, 1535] позволило определить чрезвычайно тонкий эффект во вращательной структуре — расщепление компонентов

$\Lambda$ -удвоения. Однако это расщепление незначительно (около  $0,01 \text{ см}^{-1}$ ) для состояния  ${}^2\Pi_{1/2}$  и пренебрежимо мало для состояния  ${}^2\Pi_{3/2}$ .

С первым возбужденным состоянием  $A^2\Sigma^+$  молекулы NO, кроме  $\gamma$ -системы полос, связаны еще две системы,  $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  и  $E^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ , исследованные Фистом [1539].  $\gamma$ -система наблюдалась как в испускании, так и в поглощении, причем в испускании, несмотря на многочисленные работы [3627, 3628, 1663, 1700, 1287, 1288, 1289], не удалось получить полосы, связанные с  $v' > 3$ . На этом основании было выдвинуто предположение, что при  $v' = 4$  имеется преддиссоциация с обрывом колебательной структуры. Однако в результате исследования ультрафиолетового спектра NO в поглощении на вакуумном спектрографе с дисперсией  $0,63 \text{ \AA/мм}$  были обнаружены полосы 4—0 и 5—0  $\gamma$ -системы [2036, 658], сильно перекрывающиеся полосами  $\epsilon$ -системы. В результате обработки своих данных для  $v' = 4$  и 5 и данных, полученных Геро и Шмидом [1700] для  $v' = 0-3$ , Барроу и Мишер [658] вычислили колебательные и вращательные постоянные для состояния  $A^2\Sigma^+$ , которые принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 97. Постоянная центробежного растяжения  $D_0$ , приведенная в этой таблице, найдена Геро и Шмидом [1700]. Значения постоянных, рекомендованные другими авторами (в том числе Фистом [1539], данные которого приводятся в справочнике [649] и частично в монографии Герцберга [2020]), согласуются с принятыми в табл. 97, но, по-видимому, менее точны, поскольку они вычислены на основании результатов измерения полос, соответствующих значениям  $v' \leq 3$ .

Согласно Сатклиффу и Уолшу [3902], а также Барроу и Мишеру [658], диссоциационный предел состояния  $A^2\Sigma^+$  должен быть связан с атомными состояниями  $N(^4S) + O(^5S)$  или  $N(^4S) + O(^3S)$ , т. е. лежит соответственно на  $126\,220$  или  $129\,240 \text{ см}^{-1}$  выше основного состояния. Согласно принятым в настоящем Справочнике значениям постоянных, колебательные уровни состояния  $A^2\Sigma^+$  сходятся к пределу  $128\,670 \text{ см}^{-1}$  при  $v_{\text{max}} = 71$ .

Со следующим возбужденным электронным состоянием молекулы NO ( $B^2\Pi_r$ ) связаны полосы  $\beta$ -системы и системы  $B'^2\Delta - B^2\Pi_r$ . Полосы системы  $B'^2\Delta - B^2\Pi_r$  наблюдали Дюффэ и Гриллет [1413], Танака и Огава [3936] и Огава [3112, 3113]. Бер и Мишер [607] выполнили отнесение 10 полос ( $v'' \leq 4$ ) этой системы по данным Танака и Огава [3936]. Поскольку вращательная структура полос не была разрешена, полученные значения колебательных постоянных в обоих состояниях имеют небольшую точность.

Выше уже говорилось об исследовании  $\beta$ -системы (см. стр. 358). Интересной особенностью этой системы является то, что в испускании [2232, 3628, 1664, 1288] наблюдались только полосы, связанные со значениями  $v' \leq 6$ , тогда как в поглощении Герцберг, Лагерквист и Мишер [2036] получили  $\beta$ -полосы вплоть до  $v' = 19$ , а Барроу и Мишер [658] предположительно обнаружили также полосы 22—0 и 24—0<sup>1</sup>. Герцберг, Лагерквист и Мишер (подробнее см. Лагерквист и Мишер [2528]) предположили, что потенциальная кривая состояния  $B^2\Pi_r$  в области  $v' = 7$  пересекается с кривой отталкивательного состояния  ${}^2\Sigma^+$ , диссоциирующего на нормальные атомы, и этим объяснили то, что в испускании уровни состояния  $B^2\Pi_r$  с  $v' > 7$  не наблюдаются<sup>2</sup>.

Барроу и Мишер [658] приводят сводку найденных экспериментально (главным образом Герцбергом, Лагерквистом и Мишером [2036]) значений энергии колебательных уровней и вращательных постоянных  $B_v$  для состояния  $B^2\Pi_r$  до  $v = 19$ . Однако Барроу и Мишер не приводят значения колебательных и вращательных постоянных.

На основании данных, приведенных в работе Барроу и Мишера [658], авторами настоящего Справочника (см. [477]) были вычислены значения колебательных постоянных состояния  $B^2\Pi_r$  в уравнении четвертой степени, принимая по Герцбергу, Лагерквисту и Мишеру

<sup>1</sup> Ранее  $\beta$ -система в поглощении исследовалась также в ряде работ [2587, 2911, 3929, 3902]. Однако отнесение полос в этих работах было или неверным [2587, 2911], или не совсем однозначным [3902, 3929].

<sup>2</sup> В 1960 г. Деэжи [1287а] в спектре испускания активного азота обнаружила полосы, которые были интерпретированы ею как полосы 7—16, 7—18 и 7—19  $\beta$ -системы NO. На основании анализа обрыва вращательной структуры  $\gamma$ -полос Деэжи получила предельную кривую диссоциации и нашла  $D_0(\text{NO}) = 53226 \pm 300 \text{ см}^{-1}$ . При таком значении энергии диссоциации пересечение потенциальных кривых состояний  $B^2\Pi_r$  и  ${}^2\Sigma^+$  должно иметь место при  $v' > 7$ , т. е. наблюдение полос  $\beta$ -системы, соответствующих  $v' = 7$ , становится возможным (см., однако, примечание на стр. 396).

[2036], что молекула NO в этом состоянии имеет диссоциационный предел  $N(^2D) + O(^3P)$ . Эти постоянные приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 97. Следует отметить, что принятые значения колебательных постоянных вычислены на основании экспериментальных данных для подсостояния  $^2\Pi_{1/2}$ , однако использование этих постоянных для подсостояния  $^2\Pi_{3/2}$  вносит небольшую ошибку, которой можно пренебречь. В табл. 96 для нескольких значений  $v$  состояния  $B^2\Pi_r$  приведены величины  $G_0(v)$ , определенные экспериментально и вычисленные по постоянным, рекомендованным рядом авторов, в том числе по принятым в настоящем Справочнике. Значения вращательных постоянных состояния  $B^2\Pi_r$  также вычислены по данным [658] и приведены в табл. 97.

Состояние  $B^2\Pi$  является нормальным состоянием, тип связи в котором близок к случаю Гунда *a*. Согласно приведенным в работе Барроу и Мишера [658] данным, величина постоянной спин-орбитального взаимодействия  $A$  заметно растет с увеличением  $v$ ; однако в Справочнике принимается  $A = A_0 = 31,3 \text{ см}^{-1}$ .

Состояние  $C$  молекулы NO одно время рассматривалось как состояние типа  $^2\Sigma^+$  и считалось, что колебательные уровни в этом состоянии, соответствующие  $v > 0$ , не существуют, поскольку в спектрах испускания [3629, 1664] переходы, связанные с уровнями  $v' > 0$ , не наблюдались. Это явление объяснялось, как и в случаях состояний  $A^2\Sigma^+$  и  $B^2\Pi_r$ , преддиссоциацией. Однако в 1952 г. Герцберг, Лагерквист и Мишер [2036] обнаружили в спектре по-

Таблица 96

Энергии колебательных уровней  $G_0(v)$  молекулы NO в состоянии  $B^2\Pi_r$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

| $v$              | Экспериментальные данные [658] | Расчет по постоянным |                     |                    |
|------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|                  |                                | [2232] <sup>a</sup>  | [3628] <sup>b</sup> | табл. 97           |
| 1                | 1022,0                         | 1022,1               | 1021,9              | 1022,3             |
| 4                | 3998,3                         | 4004,9               | 3998,2              | 4001,0             |
| 10               | 9604,8                         | 9550,0               | 9548                | 9607,4             |
| 14               | 13103,1                        | 13229                | 12949               | 13093,9            |
| 19               | 17103,1                        | 17564                | 16866               | 17125,5            |
| $v_{\text{max}}$ | 26200                          | —                    | 35500               | 26332 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup>  $G_0(v) = 1029,429v - 7,460v^2 + 0,1017v^3$ .

<sup>b</sup>  $G_0(v) = 1029,4v - 7,460v^2$ ;  $v_{\text{max}} = 70$ .

<sup>b</sup>  $v_{\text{max}} = 39$ .

Принятые значения молекулярных постоянных NO

Таблица 97

| Состояние      | $T_e$              | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | $\omega_e z_e$ | $B_e$  | $\alpha_1$ | $D_0 \cdot 10^6$ | $r_e$      |
|----------------|--------------------|------------|----------------|----------------|----------------|--------|------------|------------------|------------|
|                | $\text{см}^{-1}$   |            |                |                |                |        |            |                  | $\text{А}$ |
| $X^2\Pi_r$     | 0 <sup>a</sup>     | 1905,595   | 14,648         | 0,0724         | 0,002316       | 1,7046 | 0,00178    | 5,1              | 1,1508     |
| $A^2\Sigma^+$  | 43964,6            | 2374,8     | 16,46          | —              | —              | 1,9972 | 0,01928    | 6,0              | 1,0631     |
| $B^2\Pi_r$     | 45918 <sup>b</sup> | 1038,20    | 8,224          | 0,1608         | 0,00462        | 1,124  | 0,012      | 2,7              | 1,417      |
| $C^2\Pi_r$     | 52073              | 2455,7     | 18,9           | —              | —              | 2,008  | 0,054      | 5,4 <sup>b</sup> | 1,060      |
| $D^2\Sigma^+$  | 53085              | 2323,90    | 22,885         | 0,75           | 0,22           | 2,0026 | 0,02175    | 6,1              | 1,0617     |
| $B'^2\Delta_i$ | 60364,5            | 1216,6     | 15,88          | —              | —              | 1,330  | 0,019      | —                | 1,303      |
| $E^2\Sigma^+$  | 60629              | 2373,66    | 15,87          | —              | —              | 1,9863 | 0,0182     | 5,6 <sup>г</sup> | 1,0660     |

<sup>a</sup>  $A = 123,3 \text{ см}^{-1}$ .  
 $A = 31,3 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Вычислено по уравнению (1.36).

<sup>г</sup>  $\beta_1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ .

глощения NO полосы 0—0, 1—0, 2—0, 3—0 и 4—0  $\delta$ -системы и показали, что эта система определено относится к переходу  $^2\Pi - ^2\Pi$ , причем в верхнем состоянии  $C^2\Pi$  тип связи близок к случаю Гунда *b*. Как и в случае состояния  $B^2\Pi_r$ , отсутствие в спектре испускания переходов с уровней  $v > 0$  Герцберг и др. [2036] (см. также [2528]) объяснили пересече-

нием потенциальной кривой состояния  $C^2\Pi$  с кривой отталкивательного состояния  $^2\Sigma^+$ . Взаимные возмущения состояний  $C^2\Pi$  и  $B^2\Pi$ , исследованные этими авторами, затрудняют вычисление колебательных и вращательных постоянных NO в состоянии  $C^2\Pi$ . Авторами настоящего Справочника на основании результатов работы [2036]<sup>1</sup> был выполнен расчет молекулярных постоянных NO в состоянии  $C^2\Pi$  и найденные значения приведены в табл. 97.

Молекулярные постоянные NO в следующем возбужденном состоянии  $D^2\Sigma^+$  могут быть вычислены из анализа  $\epsilon$ -системы полос<sup>2</sup>. Эта система исследовалась в спектре испускания Гейдоном [1664], Геро, Шмидом и Сили [1701] и Огава [3114], причем наблюдались переходы только с двух колебательных уровней  $v' = 0$  и  $v' = 1$  состояния  $D^2\Sigma^+$ <sup>3</sup>. Барроу и Мишер [658], исследуя  $\epsilon$ -систему в спектре поглощения, получили полосы, соответствующие  $v' \leq 4$ , и вычислили молекулярные постоянные NO в состоянии  $D^2\Sigma^+$ , которые приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 97. Барроу и Мишер отмечают, что пересечение потенциальных кривых состояний  $B^2\Pi$  и  $D^2\Sigma^+$  приводит к ряду слабых взаимодействий, наиболее значительным следствием которых является изменение величины  $B_3(D^2\Sigma^+)$  на  $0,0056 \text{ см}^{-1}$  относительно невозмущенного значения.

Фист [1539] из анализа полосы  $0-0$  системы  $D^2\Sigma^+ - E^2\Sigma^+$  вычислил  $B'_0 = 1,9912$  и  $D'_0 = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Состояние  $B'^2\Delta$  молекулы NO связано с упоминавшейся выше (см. стр. 360) системой полос  $B'^2\Delta - B^2\Pi$ . Кроме того, это состояние является верхним состоянием  $\beta'$ -системы полос, исследованию которой посвящен ряд работ Мишера [2906, 2908, 606] и Танака [3931]. Первоначально состояние  $B'$  было идентифицировано как состояние  $B'^2\Sigma^+$ , однако Мишер [2906, 2908] в результате анализа нескольких полос  $\beta'$ -системы со значениями  $v' \leq 5$  показал, что состояние  $B'$  является обращенным  $^2\Delta$ -состоянием, тип связи в котором близок к случаю Гунда  $b$ , и вычислил молекулярные постоянные NO в этом состоянии. Эти постоянные приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 97.

Молекулярные постоянные NO в состоянии  $E^2\Sigma^+$  были найдены Фистом [1539] [(см. также [1228a)] при анализе вращательной структуры полос  $0-1$ ,  $1-1$  и  $2-2$  системы  $E^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ . Эти значения постоянных приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 97. После опубликования работы Фиста появилось сообщение об исследовании новых полос поглощения NO в далекой ультрафиолетовой области, выполненном Танака, Сейа и Мори [3937]. Эти полосы были отнесены авторами [3937] к переходу  $E^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ . Анализ кантов полос привел к значениям колебательных постоянных состояния  $E^2\Sigma^+$ , согласующимся с найденными Фистом [1539].

Следует отметить, что определение колебательных постоянных NO в возбужденных электронных состояниях затруднено из-за того, что диссоциационные пределы этих состояний, за исключением состояния  $B^2\Pi$ , и до некоторой степени  $A^2\Sigma^+$ , неизвестны. Можно лишь предполагать, что эти пределы высоки и имеют энергии  $100\,000 \text{ см}^{-1}$  и более.

**NO<sup>+</sup>.** Полосы NO<sup>+</sup> впервые были обнаружены Бером и Мишером [606] в шумановской области спектра испускания разряда через гелий, содержащий NO. Однако точного отнесения полученных полос Бер и Мишер не выполнили. Танака [3931], сделавший попытку воспроизвести эти полосы, высказал предположение, что они принадлежат системе  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  молекулы NO<sup>+</sup>, и вычислил колебательные постоянные в обоих состояниях. Несколько позднее Бер и Мишер [607] однозначно доказали принадлежность этих полос указанной системе. В 1955 г. Мишер [2906, 2907] заново измерил на приборе с большой дисперсией ( $2,5$  и  $0,62 \text{ \AA/мм}$  соответственно в первом и четвертом порядках решетки) систему  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  молекулы NO<sup>+</sup> и на основании анализа полос  $1-1$ ,  $1-2$ ,  $0-1$ ,  $0-2$ ,  $0-3$ ,  $0-4$  и  $0-5$

<sup>1</sup> В работе [2036] были измерены длины волн кантов наблюдавшихся полос  $\delta$ -системы и вычислены значения  $B_v$  для  $v' = 0-4$ .

<sup>2</sup> Одно время предполагалось [2037], что  $\epsilon$ -полосы являются продолжением  $\gamma$ -системы, для которой, как указано выше, полосы с  $v'' > 3$  в спектре испускания не наблюдались. Однако впоследствии было доказано, что  $D^2\Sigma^+$  является самостоятельным состоянием.

<sup>3</sup> Недавно Деэжи и Матраи [1288] наблюдали полосы  $2-9$  и  $2-8$   $\epsilon$ -системы в спектре испускания и показали, что эти полосы удовлетворительно описываются молекулярными постоянными, вычисленными Огава [3114] ( $\omega'_e = 2327$ ,  $\omega_e x'_e = 23$ ,  $B'_e = 1,998$ ,  $\alpha'_1 = 0,018 \text{ см}^{-1}$ ).

вычислил колебательные и вращательные постоянные в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma^+$ . Эти значения постоянных приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 98.

Таблица 98

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{NO}^+$

| Состояние      | $T_e$              | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$     | $B_e$              | $\alpha_1$ | $D_0 \cdot 10^6$ | $r_e$               |
|----------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------|------------------|---------------------|
|                | см <sup>-1</sup>   |                   |                    |                    |            |                  | А                   |
| $X^1\Sigma^+$  | 0                  | 2377,1            | 16,35 <sup>а</sup> | 2,002              | 0,0202     | 6,0              | 1,0618              |
| $a^3\Pi$       | 40000              | —                 | —                  | —                  | —          | —                | —                   |
| $a'^3\Sigma^+$ | 59000              | 1338 <sup>б</sup> | —                  | —                  | —          | —                | —                   |
| $d^3\Pi$       | 73000              | 1277              | —                  | —                  | —          | —                | —                   |
| $A^1\Pi$       | 73469,6            | 1608,9            | 23,3               | 1,587              | 0,024      | 8,0              | 1,1926              |
| $e^3\Sigma^-$  | 75000 <sup>в</sup> | 1150 <sup>б</sup> | —                  | 1,251 <sup>г</sup> | —          | —                | 1,3574 <sup>д</sup> |

<sup>а</sup>  $\omega_e z_e = 0,0000815 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>б</sup> Приведено значение  $\omega_0$ .

<sup>в</sup> Оценка.

<sup>г</sup> Приведено значение  $B_0$ .

<sup>д</sup> Приведено значение  $r_0$ .

Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $\text{NO}^+$  приводит к значению  $D_0 = 85\,216 \text{ см}^{-1}$  при  $v_{\text{max}} = 72$ , что несколько меньше величины  $D_0(\text{NO}^+) = 87\,683 \text{ см}^{-1}$ , вычисленной в предположении, что молекула  $\text{NO}^+$  в состоянии  $X^1\Sigma^+$  диссоциирует на атомы  $\text{N}(^4S) + \text{O}(^4S)$  (см. стр. 397). Для того чтобы устранить это несоответствие, к уравнению для энергии колебательных уровней был добавлен еще один член, пропорциональный  $v^4$  [478]. Коэффициент  $\omega_e z_0$ , вычисленный с учетом соотношений (I.14а) и (I.14б), равен  $0,0000815 \text{ см}^{-1}$ ; при этом колебательные уровни основного состояния  $\text{NO}^+$  сходятся к диссоциационному пределу  $87\,700 \text{ см}^{-1}$ .

По аналогии с изоэлектронными молекулами (например,  $\text{CO}$  или  $\text{N}_2$ ) можно ожидать, что молекула  $\text{NO}^+$  имеет ряд триплетных электронных состояний, в том числе имеющих энергии возбуждения меньше, чем состояние  $A^1\Pi$ . Это подтверждается работой Танака [3927], который наблюдал в спектре поглощения  $\text{NO}$  ряд ридберговских серий, сходящихся к трем различным пределам. Эти пределы отождествлены в настоящем Справочнике с возбужденными электронными состояниями  $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$  и  $d^3\Pi$  молекулы  $\text{NO}^+$ . Приведенные в табл. 98 энергии возбуждения этих состояний вычислены на основании данных, полученных Танака [3927]. Для двух состояний,  $a'^3\Sigma^+$  и  $d^3\Pi$ , приведены также значения  $\omega_0$ , найденные Танака. Значения  $\omega_0 = 1150$  и  $B_0 = 1,251 \text{ см}^{-1}$  для состояния  $e^3\Sigma^-$ , приведенные в табл. 98, вычислены Мишером [2907] на основании анализа возмущений в состоянии  $A^1\Pi$ . Следует отметить, что энергии возбуждения триплетных состояний  $\text{NO}^+$  имеют погрешность, достигающую  $\pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

**НН.** В спектре молекулы  $\text{NH}$  изучены четыре системы полос, одна из которых связана с переходом между триплетными состояниями ( $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$ ) и три — между синглетными состояниями ( $c^1\Pi - a^1\Delta$ ,  $c^1\Pi - b^1\Sigma^+$ ,  $d^1\Sigma^+ - c^1\Pi$ )<sup>1</sup>. На основании анализа работ, выполненных до 1950 г., Герцберг [2020] и авторы справочника [649] составили таблицы молекулярных постоянных  $\text{NH}$  для всех шести электронных состояний молекулы, причем для основного состояния  $X^3\Sigma^-$  было рекомендовано значение  $\omega_e$ , вычисленное по формуле (I.36).

<sup>1</sup> Потенциальные кривые стабильных электронных состояний  $\text{NH}$ , наблюдавшихся в спектрах, приведены на рис. 2 (см. стр. 41).

После 1950 г. система  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  в спектрах испускания молекул NH и ND была дополнительно исследована в работах Паннётъе, Гейдона и Генбо [3174, 3175, 3172, 3176, 3178, 3179, 3180, 1872, 3177, 1872а, 1872б]. Спектры возбуждались при взрыве азотистоводородной кислоты, а также в «атомном» пламени  $\text{HN}_3 + \text{H}$ . На основании измерений кантов семи полос (0—0, 0—1, 1—0, 1—1, 1—2, 2—1 и 2—2) системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  были вычислены значения колебательных постоянных молекулы NH в состояниях  $A^3\Pi_i$  и  $X^3\Sigma^-$ . Эти значения принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 99. Анализ вращательной структуры полос 0—1 и 1—0, выполненный указанными авторами, привел к результатам, практически совпадающим со значениями вращательных постоянных для состояний  $X^3\Sigma$  и  $A^3\Pi_i$ , найденными ранее Функе [1628] из анализа тонкой структуры полос 0—0 и 1—1 и рекомендованными в монографии Герцберга [2020] и справочнике [649]. Эти значения вращательных постоянных принимаются также в настоящем Справочнике<sup>1</sup> (см. табл. 99).

Следует отметить, что система  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  молекул NH и ND исследовалась также в спектре поглощения этих радикалов в матрицах аргона, криптона и ксенона при 4,2°К Мак-Картри и Робинсоном [2688] (см. также [3458, 3459]). Однако в этих исследованиях молекулярные постоянные NH не определялись.

Молекулярные постоянные NH в состояниях  $a^1\Delta$  и  $c^1\Pi$ , приведенные в табл. 99, найдены Флорентом и Личем [1569] в 1952 г. при исследовании полос 1—0, 0—0 и 0—1 системы  $c^1\Pi - a^1\Delta$  в спектре испускания NH и ND. Колебательные постоянные были вычислены авторами работы [1569] по изотопному смещению наблюдавшихся полос.

Поскольку полосы, соответствующие интеркомбинационным переходам, в спектре NH не наблюдались, значения энергий возбуждения синглетных состояний молекулы NH экспериментально определены не были. Флорент и Лич [1569] оценили величину  $T_e(a^1\Delta)$ , предположив, что в состоянии  $a^1\Delta$  молекула NH диссоциирует на атомы  $\text{N}(^2D) + \text{H}(^2S)$ . Так как в основном состоянии  $X^3\Sigma^-$  молекула NH диссоциирует на атомы в основных состояниях  $\text{N}(^4S) + \text{H}(^2S)$ , то должно иметь место соотношение

$$T_e(a^1\Delta) = D_e(X^3\Sigma^-) - D_e(a^1\Delta) + E[\text{N}(^2D)],$$

где  $E[\text{N}(^2D)]$  — энергия возбуждения атома N в состоянии  $^2D$ . Вычислив при помощи линейной экстраполяции энергию диссоциации NH в состоянии  $a^1\Delta$  ( $D_e = 43580 \text{ см}^{-1}$ ) и приняв для энергии диссоциации NH в основном состоянии значение, также вычисленное при помощи линейной экстраполяции Паннётъе и Гейдоном [3174] ( $D_e = 33970 \text{ см}^{-1}$ ), Флорент и Лич получили  $T_e(a^1\Delta) \approx 9600 \text{ см}^{-1}$  (1,2 эв).

Основную погрешность в значение  $T_e(a^1\Delta)$  вносит неточность определения энергий диссоциации, хотя Флорент и Лич отмечают, что эта неточность может быть одного порядка величины для обоих состояний и не влияет существенно на окончательный результат. Следует отметить, что Малликен [2984] и авторы справочника [649] рекомендуют  $T_e(a^1\Delta) \approx 1,1 \text{ эв}$ . Учитывая приближенность оценок этой величины, в настоящем Справочнике принимается  $T_e(a^1\Delta) = 9000 \text{ см}^{-1}$  (около 1,1 эв) с возможной погрешностью  $\pm 1000 \text{ см}^{-1}$ .

Значения постоянных молекулы NH в состоянии  $b^1\Sigma^+$ , приведенные в табл. 99, заимствованы из монографии Герцберга [2020] и справочника [649]. В табл. 99 приведены все известные электронные состояния NH, за исключением состояния  $d^1\Sigma^+$ , лежащего примерно на  $80\,000 \text{ см}^{-1}$  выше основного.

<sup>1</sup> После того как был сделан выбор молекулярных постоянных NH для настоящего Справочника, была опубликована работа Диксона [1353], посвященная анализу вращательной структуры полос 0—0 и 1—0 системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  молекулы NH, сфотографированных с высоким разрешением. Диксон, используя данные, полученные Функе [1628] для полосы 1—1 этой системы, вычислил следующие значения постоянных (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $B_0'' = 16,3454$ ,  $B_0' = 16,3221$ ,  $\alpha_1'' = 0,646$ ,  $\alpha_1' = 0,744$ ,  $D_0'' = 1,685 \cdot 10^{-3}$ ,  $D_0' = 1,758 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta G_{1/2}'' = 3125,6$  и  $\Delta G_{1/2}' = 3034,00$ . Постоянные, приведенные в табл. 99, имеют небольшую точность, но находятся в удовлетворительном согласии с этими значениями. В работе Диксона были также определены постоянные мультиплетного расщепления состояния  $X^3\Sigma^-$  ( $\lambda = 0,928$ ;  $\mu = -0,053 \text{ см}^{-1}$ ) и постоянная спин-орбитального взаимодействия в состоянии  $A^3\Pi_i$  ( $A = -35,02 \text{ см}^{-1}$ ).

Принятые значения молекулярных постоянных NH, NF и NS

| Молекула                      | Состояние                     | $T_e$              | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$         | $B_e$                | $\alpha_1$ | $D_0 \cdot 10^8$     | $r_e$              |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|------------------------|----------------------|------------|----------------------|--------------------|
|                               |                               | см <sup>-1</sup>   |                   |                        |                      |            |                      | Å                  |
| NH                            | X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> | 0                  | 3266              | 78,5                   | 16,65                | 0,64       | 1,67 <sup>а</sup>    | 1,038              |
|                               | a <sup>1</sup> Δ              | 9000 <sup>б</sup>  | 3314              | 63                     | 16,78                | 0,67       | 1,68 <sup>б</sup>    | 1,034              |
|                               | b <sup>1</sup> Σ              | 17500 <sup>б</sup> | 3480 <sup>б</sup> | —                      | 16,40 <sup>г</sup>   | —          | 1,46                 | 1,046 <sup>д</sup> |
|                               | A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> | 29773              | 3188              | 87,5                   | 16,67                | 0,74       | 1,72 <sup>е</sup>    | 1,037              |
|                               | c <sup>1</sup> Π              | 40300 <sup>б</sup> | 2502              | 190                    | 14,81                | 1,38       | 2,11 <sup>б</sup>    | 1,100              |
| NF                            | X <sup>3</sup> Σ              | 0                  | 1000 <sup>б</sup> | —                      | 1,067 <sup>б</sup>   | —          | —                    | 1,40               |
| NS                            | X <sup>2</sup> Π <sub>r</sub> | 0 <sup>ж</sup>     | 1219,1            | 7,5                    | 0,77364              | 0,00612    | 0,00125 <sup>б</sup> | 1,4950             |
|                               | <sup>2</sup> Δ <sub>3/2</sub> | 40000,21           | 970,65            | 8,65                   | 0,69604              | 0,00695    | 0,00147 <sup>б</sup> | 1,5762             |
|                               | A                             |                    |                   |                        |                      |            |                      |                    |
|                               | <sup>2</sup> Δ <sub>5/2</sub> | 40049,76           | 340,4             | 4,80                   |                      |            |                      |                    |
|                               | <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub> | 43300,4            | 780               | —                      | 0,66 <sup>б, г</sup> | —          | —                    | 1,62 <sup>д</sup>  |
|                               | B                             |                    |                   |                        |                      |            |                      |                    |
| <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub> | 43399,1                       |                    |                   |                        |                      |            |                      |                    |
| C <sup>2</sup> Σ              | 43296,2                       | 1403,5             | 8,75              | 0,8267 <sup>б, г</sup> | —                    | —          | 1,446 <sup>д</sup>   |                    |

а  $H_0 = 9 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>.

б Оценка.

в Вычислено по формуле (I. 36).

г Приведено значение  $B_0$ .д Приведено значение  $r_0$ .е  $H_0 = 5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>.ж  $A = 223,03$  см<sup>-1</sup>.

NF. В литературе отсутствуют сведения об исследовании спектра NF. В связи с этим в настоящем Справочнике молекулярные постоянные NF приняты на основании приближенных оценок.

Величина межатомного расстояния в молекуле NF была оценена равной  $1,40 \pm 0,05$  Å на основании величин длин связи  $r_{N-H}$  в молекулах NH и NH<sub>3</sub> (1,038 и 1,017 Å соответственно) и  $r_{N-F}$  в молекуле NF<sub>3</sub> (1,371 Å).

Частота колебания молекулы NF была вычислена по соотношению (I.42), принимая силовую постоянную  $k_e$  равной силовой постоянной  $f_d$  молекулы NF<sub>3</sub> ( $4,36 \cdot 10^5$  дин · см<sup>-1</sup> [3608]). Сравнение известных величин  $k_e$  двухатомных молекул XY с соответствующими силовыми постоянными  $f_d$  молекул типа XY<sub>3</sub> показывает, что это приближение вполне оправдано. На основании такой оценки в настоящем Справочнике принято  $\omega_e = 1000 \pm 100$  см<sup>-1</sup>.

В первом издании Справочника [420] на основании графической оценки для NF были приняты величины  $B_0 = 1,257$  см<sup>-1</sup> ( $r_{N-F} = 1,29$  Å) и  $\omega_e = 1200$  см<sup>-1</sup>. По-видимому, в данном случае графическая оценка приводит к неточным результатам. Вместе с тем следует отметить, что расчет по полуэмпирическому соотношению (I.41), предложенному Гуггенхеймером [1880] (при  $r_{N-F} = 1,40$  Å), подтверждает величину  $\omega_e = 1200$  см<sup>-1</sup>. Однако оценка по правилу Гуггенхеймера может дать весьма большую погрешность.

Основным электронным состоянием молекулы NF по аналогии с изоэлектронной молекулой O<sub>2</sub> является состояние типа <sup>3</sup>Σ.

Принятые значения молекулярных постоянных NF приведены в табл. 99.

NS. В 1932 г. Фаулер и Беккер [1585] обнаружили в спектре разряда через пары серы с добавкой азота две системы полос, напоминающие по структуре и расположению γ- и β-системы.

мы NO. Новые системы были отнесены к переходам  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  и  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  молекулы NS, а нижнее состояние обеих систем отождествлено с ее основным состоянием, для которого были определены колебательные постоянные  $\omega_e = 1220$  и  $\omega_e x_e = 7,5 \text{ см}^{-1}$ . Анализ вращательной структуры полос в работе Фаулера и Беккера выполнен не был.

В 1951 г. Зеeman [4375], используя прибор с большой дисперсией, исследовал тонкую структуру полос 0—0 и 0—1 системы  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  в спектре испускания NS и определил вращательные постоянные обоих состояний, а также постоянную связи  $A$  нижнего состояния  ${}^2\Pi$ . Зеeman, так же как Фаулер и Беккер, принимал, что это состояние является основным электронным состоянием NS. Исследование системы  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  в спектре поглощения, проведенное Барроу, Дауни и Лэрдом [653], окончательно подтвердило это предположение. Найденные в работе [653] вращательные постоянные для состояний  $X^2\Pi$  и  ${}^2\Sigma$  хорошо согласуются с данными, полученными Зеemanом [4375]. Вместе с тем в результате частичного анализа полос 2—0, 1—0, 0—0 и 0—1  $\beta$ -системы NS Барроу, Дауни и Лэрд [653] показали, что эта система принадлежит переходу  ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ , а не  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ , как предполагали Фаулер и Беккер [1585] и Зеeman [4375]. Позже Барроу, Друммонд и Зеeman [655] подтвердили это отнесение, выполнив полный анализ вращательной структуры полос  $\beta$ -системы NS по спектрограммам, полученным ранее Зеemanом [4375]. Барроу, Друммонд и Зеeman [655] обнаружили еще одну систему полос, принадлежащую NS, и отнесли ее к переходу  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ . Учитывая результаты предыдущих работ [1585, 4375, 653], Барроу, Друммонд и Зеeman [655] составили таблицу молекулярных постоянных для всех известных в настоящее время электронных состояний NS. Эти постоянные приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 99.

$N_3$ . Предположение о существовании молекулы  $N_3$  было высказано уже давно (см. [2917]), однако более или менее однозначное отнесение инфракрасного спектра этой молекулы выполнено только в 1956 г. [2917, 711]. Согласно Уолшу [4140], молекула  $N_3$  должна быть линейной и симметричной. В этом случае только две частоты,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , активны в инфракрасном спектре, а частота  $\nu_1$  активна только в спектре комбинационного рассеяния.

Миллиган, Браун и Пиментел [2917], а также Беккер, Пиментел и Тил [711], используя метод изоляции продуктов разряда через  $N_2$  и продуктов фотолиза  $HN_3$  в матрице инертного газа при низких температурах, получили ряд полос поглощения, из которых полоса  $2150 \text{ см}^{-1}$  была приписана антисимметричному колебанию  $\nu_3$  молекулы  $N_3$ .

Остальные частоты  $N_3$  однозначно отнести не удалось, хотя полоса, наблюдавшаяся в области  $737 \text{ см}^{-1}$ , была предположительно отнесена [2917] к деформационному дважды вырожденному колебанию  $\nu_2$ . Ввиду отсутствия других, более надежных данных это значение принимается в настоящем Справочнике.

Частота  $\nu_1$  симметричного валентного колебания  $N_3$ , неактивная в инфракрасном спектре, была оценена авторами Справочника на основании известного значения частоты  $\nu_3$ , принимая  $f_{dd} = 0,12 f_d$ , что справедливо для всех изученных азидов [1849]. Таким образом, по уравнению (П4.31) было вычислено  $\nu_1 = 1400 \text{ см}^{-1}$ .

Принятые значения основных частот  $N_3$  приведены в табл. 100; возможные погрешности составляют  $\pm 10\%$  для  $\nu_1$  и  $\nu_2$  и  $\pm 5\%$  для  $\nu_3$ . В той же таблице приведено значение момента инерции  $N_3$ , вычисленное для  $r_{N-N} = 1,15 \text{ \AA}$  (среднее для всех изученных азидов [1849, 1507]). Возможная погрешность принятого значения  $r_{N-N}$  лежит в пределах  $\pm 0,05 \text{ \AA}$ .

Таблица 100

Принятые значения молекулярных постоянных  $N_3$  в основном электронном состоянии

| $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ | $I$                                  | $\sigma$ |
|------------------|-------------|---------|--------------------------------------|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |             |         | $10^{-39} \text{ г}\cdot\text{см}^2$ |          |
| 1400             | 737         | 2150    | 6,151                                | 2        |

Треш [3988] при фотоллизе азотистоводородной кислоты наблюдал ряд диффузных полос в области 2670—2730 Å, которые были отнесены им к электронному переходу в молекуле N<sub>3</sub>, и предположил, что по аналогии с изоэлектронной молекулой CO<sub>2</sub><sup>+</sup> молекула N<sub>3</sub> должна иметь <sup>2</sup>Π<sub>g</sub> основное электронное состояние.

**NO<sub>2</sub>.** Молекула NO<sub>2</sub> в основном электронном состоянии является нелинейной симметричной молекулой (точечная группа C<sub>2v</sub>) и относится к типу асимметричных волчков<sup>1</sup>. Все три невырожденные основные частоты NO<sub>2</sub> активны и в спектре комбинационного рассеяния, и в инфракрасном спектре. Однако из-за сильного поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектр комбинационного рассеяния NO<sub>2</sub> не наблюдался. Обзор исследований инфракрасных и ультрафиолетовых спектров NO<sub>2</sub>, выполненных до 1940 г., приводится в монографии Герцберга [152], где рекомендуются следующие значения основных частот: ν<sub>1</sub> = 1320, ν<sub>2</sub> = 648 и ν<sub>3</sub> = 1621 см<sup>-1</sup>. Первые исследования спектра NO<sub>2</sub> были выполнены при помощи приборов с низкой дисперсией, применение которых не позволило разрешить вращательную структуру и определить нулевые линии инфракрасных полос. Кроме того, полоса ν<sub>1</sub> из-за слабой интенсивности в инфракрасном спектре не наблюдалась, и значение 1320 см<sup>-1</sup> было принято Герцбергом на основании результатов исследования ультрафиолетового спектра [1958]. В 1949 г. Вильсон и Баджер [4296], исследуя спектр NO<sub>2</sub> в области 400—6700 см<sup>-1</sup> (1,5—25 мк) на призменном спектрографе, впервые зарегистрировали слабую полосу в области 1306 см<sup>-1</sup>, отнесенную к колебанию ν<sub>1</sub>, а также нашли, что центр полосы ν<sub>2</sub> находится в области 755 см<sup>-1</sup>. Позднее Браун и Вильсон [988] также на приборе с призмами уточнили центр полосы ν<sub>2</sub> и нашли для него значения 750,6 ± 0,3 см<sup>-1</sup>. Исследование девяти комбинационных полос NO<sub>2</sub>, расположенных в области 2900—7150 см<sup>-1</sup> (1,4—3,4 мк), было выполнено в 1953 г. Муром [2943] при помощи вакуумного спектрографа с решеткой, дающей разрешение порядка 15 000. Используя результаты, полученные Брауном и Вильсоном [988] для полосы ν<sub>2</sub>, Мур вычислил все частоты колебаний и постоянные ангармоничности для молекулы N<sup>14</sup>O<sub>2</sub>. В 1957 г. Уэстон [4222], исследуя спектр N<sup>15</sup>O<sub>2</sub> на приборе с призмами, вычислил колебательные постоянные N<sup>15</sup>O<sub>2</sub>, а также уточнил значения ω<sub>2</sub> и x<sub>22</sub> для молекулы N<sup>14</sup>O<sub>2</sub> по сравнению с предложенными Муром [2943], учитывая новые более точные данные для полосы ν<sub>2</sub>, полученные Келлером и Нильсеном [2349, 2350] на спектрографе с решеткой. Постоянные, рекомендованные Уэстоном для N<sup>14</sup>O<sub>2</sub>, имеют следующие значения (в см<sup>-1</sup>): ω<sub>1</sub> = 1361,4, ω<sub>2</sub> = 776,8, ω<sub>3</sub> = 1668,6, x<sub>11</sub> = -7,1, x<sub>22</sub> = -7,5, x<sub>33</sub> = -15,9, x<sub>12</sub> = -16,0, x<sub>13</sub> = -33,4, x<sub>23</sub> = -8,2. Эти постоянные соответствуют значениям основных частот ν<sub>1</sub> = 1322,5, ν<sub>2</sub> = 749,9 и ν<sub>3</sub> = 1616,0 см<sup>-1</sup>. Наконец, Нильсен с сотрудниками [2353, 3885] заново измерили тонкую структуру полосы ν<sub>2</sub> и в той же области идентифицировали новые линии, отнесенные к полосе 2ν<sub>2</sub> - ν<sub>2</sub>. На основании полученных данных было найдено значение x<sub>22</sub> = -0,6 см<sup>-1</sup>, что существенно отличается от рекомендаций Мура [2943] и Уэстона [4222].

Серьезным недостатком рассмотренных выше работ является отсутствие точных измерений тонкой структуры полос ν<sub>1</sub> и ν<sub>3</sub>. В связи с этим Нильсен с сотрудниками предприняли обширные исследования спектров N<sup>14</sup>O<sub>2</sub> и N<sup>15</sup>O<sub>2</sub>, полученных с большой дисперсией в области 670—5900 см<sup>-1</sup> (1,7—15 мк) на приборе с решеткой. Результаты этого исследования были опубликованы в 1958 г. в работе Аракава и Нильсена [564]. Для N<sup>14</sup>O<sub>2</sub> были получены шесть полос типа A(ν<sub>3</sub>, ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>, 2ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>, 3ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>, 3ν<sub>3</sub> и ν<sub>1</sub> + 3ν<sub>3</sub>) и четыре полосы типа B(ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, 2ν<sub>2</sub> - ν<sub>2</sub> и 2ν<sub>3</sub>). На основании анализа вращательной структуры были определены начала полос и вычислены частоты колебаний и постоянные ангармоничности, принятые в настоящем Справочнике и приведенные в табл. 101. Этим значениям колебательных постоянных соответствуют следующие значения основных частот: ν<sub>1</sub> = 1319,7, ν<sub>2</sub> = 749,8, ν<sub>3</sub> = 1617,75 см<sup>-1</sup>. Наибольшую погрешность (0,5 см<sup>-1</sup>) имеет величина ν<sub>1</sub>, что связано с сильным перекрытием соответствующей полосы NO<sub>2</sub> интенсивной полосой H<sub>2</sub>O. Следует также отметить, что величина x<sub>12</sub> была вычислена в работе [564] с использованием результатов измерений ультрафиолетового спектра NO<sub>2</sub>.

Расчет вращательных постоянных NO<sub>2</sub>, как и для любой молекулы типа асимметричного волчка, является весьма трудной задачей. Однако благодаря тому, что молекула NO<sub>2</sub> близка

<sup>1</sup> Одно время предполагалось [612, 613], что молекула NO<sub>2</sub> является линейной; критику этого предположения см., например, в монографии Герцберга [152].

Принятые значения (в  $см^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $N^{14}O_2$  ( $\sigma = 2$ )  
в основном электронном состоянии

| Постоянная | Значение | Постоянная | Значение | Постоянная | Значение              |
|------------|----------|------------|----------|------------|-----------------------|
| $\omega_1$ | 1357,8   | $x_{33}$   | -16,4    | $B_0$      | 0,4330                |
| $\omega_2$ | 756,8    | $x_{12}$   | -9,7     | $C_0$      | 0,4108                |
| $\omega_3$ | 1665,5   | $x_{13}$   | -28,7    | $D_J$      | $2,83 \cdot 10^{-6a}$ |
| $x_{11}$   | -9,0     | $x_{23}$   | -2,7     | $D_{JK}$   | $-1,89 \cdot 10^{-5}$ |
| $x_{22}$   | -0,5     | $A_0$      | 7,9945   | $D_K$      | $2,41 \cdot 10^{-3}$  |

<sup>a</sup> В работе [1260] приведено значение  $D_J = 2,83 \cdot 10^{-7} см^{-1}$ , что, видимо, является ошибкой (см. [564]).

К симметричному волчку, анализ тонкой структуры полос  $NO_2$  мог быть выполнен в предположении, что она является симметричным волчком. Мур [2943], используя данные, полученные Брауном и Вильсоном [988], нашел для  $N^{14}O_2$   $\tilde{B}_0 = 0,429$  и  $A_0 - \tilde{B}_0 = 7,26 см^{-1}$ . Этим значениям соответствуют  $r_{N-O} = 1,188 \text{ \AA}$  и  $\angle O-N-O = 134^\circ 4'$ . Аракава и Нильсен [564] в результате более полного анализа вращательной структуры инфракрасных полос  $N^{14}O_2$  получили  $\tilde{B}_0 = 0,423$  и  $A_0 - \tilde{B}_0 = 7,58 см^{-1}$ . Эти значения лучше согласуются с  $\tilde{B}_0 = 12648,6 \pm \pm 2,5 \text{ Мгц}$  ( $0,4219 \pm 0,0001 см^{-1}$ ) и  $A_0 - \tilde{B}_0 = 227\,020 \pm 40 \text{ Мгц}$  ( $7,5726 \pm 0,0013 см^{-1}$ ), найденными Бердом [817, 818] из микроволнового спектра  $N^{14}O_2$ <sup>1</sup>. На основании измерений чисто вращательного спектра  $N^{14}O_2$  [819] было найдено  $A_0 - \tilde{B}_0 = 7,573 см^{-1}$ , что также прекрасно согласуется с результатами микроволновых измерений.

Принятые в настоящем Справочнике и приведенные в табл. 101 значения вращательных постоянных основного состояния  $N^{14}O_2$  вычислены по данным работы Берда [818]. Эти постоянные соответствуют  $r_{N-O} = 1,197 \text{ \AA}$  и  $\angle O-N-O = 134^\circ 15'$ , что удовлетворительно согласуется с результатами электронографических измерений ( $r_{N-O} = 1,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle O-N-O = 132 \pm 1^\circ$  [1119],  $r_{N-O} = 1,20 \text{ \AA}$ ,  $\angle O-N-O = 132^\circ,5$  [3472]).

В результате измерений тонкой структуры некоторых полос  $NO_2$  в работах [988, 2349, 2350, 2943, 819] были найдены постоянные центробежного растяжения. В настоящем Справочнике эти постоянные принимаются (см. табл. 101) согласно работе Данти и Лорда [1260], в которой был выполнен расчет величин  $D_J, D_{JK}$  и  $D_K$  на основании данных, полученных Бердом [818] и Аракава и Нильсеном [564].

Следует отметить, что Аракава и Нильсену [564] удалось определить значения трех (из девяти) постоянных взаимодействия колебаний и вращения:  $\alpha_1^B = -0,0028$ ,  $\alpha_3^B = -0,0024$  и  $\alpha_2^A = 0,36 см^{-1}$  (для  $N^{14}O_2$ ).

Анализ электронных состояний молекулы  $NO_2$  дан в обзоре Уолша [4140], где приведена библиография работ по исследованию ультрафиолетового спектра  $NO_2$ . Согласно Уолшу, основное электронное состояние молекулы  $NO_2$  относится к типу  ${}^2A_1$ , т. е. является дублетным. Первое возбужденное состояние  $NO_2$  имеет небольшую энергию возбуждения, и полосы, соответствующие переходу между основным и первым возбужденным состоянием, должны быть расположены в близкой инфракрасной области. В результате исследования электронного спектра  $NO_2$  при температуре жидкого гелия Робинсон, Мак-Карти и Китли [3461] пришли к заключению, что начало наиболее длинноволнового электронного перехода в спектре  $NO_2$  соответствует полосе 8900  $\text{ \AA}$ . Исходя из этих данных, энергия первого возбужденного электронного состояния  $NO_2$  в настоящем Справочнике принимается равной 11 000  $см^{-1}$ . Авторы работы [3461] пришли также к выводу, что в области длин волн менее

<sup>1</sup> Наряду с данными, полученными в результате собственных исследований, Берд использовал для расчета постоянных заново интерпретированные им данные, полученные ранее Мак-Афи [2685, 2686].

6200 Å существуют еще по меньшей мере две системы полос, связанные с другими возбужденными электронными состояниями  $\text{NO}_2$ . Для энергии возбуждения этих состояний в настоящем Справочнике принимается одно и то же значение  $16\,000\text{ см}^{-1}$ . Все три возбужденных состояния  $\text{NO}_2$ , согласно Уолшу [4140], являются дублетными<sup>1</sup>. Электронные переходы, лежащие в ультрафиолетовой области, связаны с электронными состояниями, энергии возбуждения которых велики, и поэтому эти состояния в настоящем Справочнике не рассматриваются.

$\text{N}_2\text{O}$ . Молекула  $\text{N}_2\text{O}$  имеет линейную несимметричную структуру  $\text{NNO}$  и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{\infty v}$ . Три основные частоты колебаний такой молекулы активны как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния, причем деформационное колебание  $\nu_2$  является дважды вырожденным.

Колебательно-вращательный спектр  $\text{N}_2\text{O}$  — один из наиболее тщательно изученных спектров многоатомных молекул, однако анализ его затруднен из-за наличия резонанса Ферми  $\Sigma$ -состояний  $(p, 0^0, \nu_3)$ ,  $(p - 1, 2^0, \nu_3), \dots, (0, 2p^0, \nu_3)$  и  $\Pi$ -состояний  $(p, 1^1, \nu_3)$ ,  $(p - 1, 3^1, \nu_3), \dots, (0, 2p + 1^1, \nu_3)$ .

В монографии Герцберга [152] на основании результатов работ, выполненных до 1944 г., были вычислены частоты колебаний и постоянные ангармоничности  $\text{N}_2\text{O}$ . Несколько позже, в 1950 г., Г. Герцберг и Л. Герцберг [2029] на основании результатов анализа тонкой структуры более 20 новых полос  $\text{N}_2\text{O}$  в области  $8000\text{—}14000\text{ см}^{-1}$ , полученных с высоким разрешением, вычислили новые значения колебательных постоянных, которые несколько лучше описывают как ранее полученные, так и новые экспериментальные данные.

В течение 1950—1960 гг. инфракрасный спектр  $\text{N}_2\text{O}$  исследовался многими авторами. Подробный обзор результатов исследований, выполненных до 1955 г., дала Гренье-Бессон [1856], которая составила таблицу результатов измерений 66 полос  $\text{N}_2\text{O}$  на основании как собственных работ с сотрудниками [534, 535, 634], так и работ других авторов (Г. Герцберга и Л. Герцберг [2029], Плайлера и Баркера [3275], Томпсона и Вильямса [3976], Дугласа и Мёллера [1377], Тейлора [3950]). Эти данные, полученные, как правило, с точностью  $0,1\text{—}0,2\text{ см}^{-1}$  на приборах с высоким разрешением, охватывают значительное число колебательных уровней с квантовыми числами  $v_1 \leq 5$ ,  $v_2 \leq 6$ ,  $l \leq 3$  и  $v_3 \leq 6$ . В число измеренных полос входят компоненты нескольких дублетов и триплетов резонанса Ферми. На основании такого большого экспериментального материала были вычислены значения нулевых частот, постоянных ангармоничности, а также постоянной резонанса Ферми [1856, 1857, 537, 1858]. Эти постоянные приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 102. Постоянная резонанса Ферми определялась также Нильсеном с сотрудниками [2544, 3087, 3394]; полученное ими значение  $k = 42,3 \pm 3\text{ см}^{-1}$  ( $W = 29,9 \pm 2\text{ см}^{-1}$ ) согласуется со значением  $k = 40\text{ см}^{-1}$  ( $W = 28,3\text{ см}^{-1}$ ), рекомендованным Гренье-Бессон [1856] и принятым в табл. 102. Сравнение частот более 40 полос, вычисленных по принятым постоянным, с измеренными экспериментально показывает [1856], что невозмущенные колебательные уровни и большая часть возмущенных уровней  $\text{N}_2\text{O}$  описываются этими постоянными с погрешностью, не превышающей  $\pm 1\text{ см}^{-1}$ . Лишь для некоторых компонентов дублетов и триплетов резонанса Ферми расхождения между вычисленными и измеренными величинами превышают эту величину. Это может быть объяснено приближенным характером учета резонанса Ферми, а также возможной неточностью определения частот ряда полос. Например, расчет  $\nu_0$  для полосы  $11^10$  приводит к значению  $1880,04\text{ см}^{-1}$ , которое существенно отличается от величины  $\nu_0 = 1867,5\text{ см}^{-1}$ , найденной в старой работе Плайлера и Баркера [3275]. Однако позже Плайлер, Тидуэлл и Аллен [3286] при исследовании ряда полос  $\text{N}_2\text{O}$  с высоким разрешением уточнили по сравнению с предыдущими работами значения  $\nu_0$  для некоторых полос. Для полосы  $11^10$  было найдено  $\nu_0 = 1880,37 \pm 0,04\text{ см}^{-1}$ , что прекрасно согласуется со значением, вычисленным по принятым постоянным. Таким образом, принятые колебательные постоянные для молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  могут рассматриваться сейчас как наиболее надежные, хотя следует оговорить, что колебательные уровни  $\text{N}_2\text{O}$  с большими значениями  $v_i$  описываются этими постоянными несколько хуже, чем для малых  $v_i$ . Причина этого заключается

<sup>1</sup> Выполненные недавно [18516, 2703а] квантово-механические расчеты молекулы  $\text{NO}_2$  приводят к значениям энергий возбуждения низко лежащих электронных состояний, в основном согласующихся с принятыми в настоящем Справочнике.

в отсутствие постоянных ангармоничности  $y_{ijk}$ , а также в пренебрежении возмущениями более высокого порядка, чем резонанс Ферми.

После обзора Гренье-Бессон [1856], кроме упомянутой выше работы Плайлера, Тидуэлла и Аллена [3286], было опубликовано еще несколько работ, посвященных исследованиям инфракрасного спектра  $N_2O$  [2544, 3394, 3698, 1130]. В этих работах были уточнены отдельные величины, в частности значения  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и ряда постоянных ангармоничности, но эти изменения или незначительны, или, как в случае новых значений  $x_{22}$  и  $x_{12}$ , полученных в работе Ширера, Уиггинса, Гюнтера и Ранка [3698], не могут считаться вполне надежными.

Вращательная структура полос  $N_2O$  исследовалась Томпсоном и Вильямсом [3976], Кристенсенем и Томпсоном [1102], Дугласом и Мёллером [1377], Рао и Нильсеном [3394], Г. Герцбергом и Л. Герцбергом [2029].

Вычисление вращательных постоянных  $N_2O$  осложняется наличием резонанса Ферми и  $l$ -удвоения. По существу, эти осложнения связаны главным образом с вычислением  $\alpha_2$ . Разные авторы рекомендуют различные значения  $\alpha_2$ :  $-0,00022$  [2029],  $-0,000258$  и  $0,000424$  [3976],  $-0,00042$  [1102, 1377],  $-0,00056$  [3394]. Наиболее точным можно считать последнее из приведенных значений, вычисленное Рао и Нильсеном [3394] на основании результатов измерения полосы  $01^1_0$ , выполненного Лакшми, Рао и Нильсеном [2544], и постоянной  $l$ -удвоения для этой полосы  $q_{010} = 0,000792 \text{ см}^{-1}$ , найденной Беррусом и Горди [1032] из микроволнового спектра. Рао и Нильсен [3394] из измерений полос  $10^0$  и  $02^0$  вычислили также значение  $\alpha_1 = 0,00199 \text{ см}^{-1}$ , которое хорошо согласуется с данными других авторов ( $0,00170$  [2029, 1102],  $0,00172$  [1377],  $0,00168$  [3976]). Значение  $\alpha_3 = 0,00345 \text{ см}^{-1}$  принимается в настоящем Справочнике по данным, полученным в работе Дугласа и Мёллера [1377]. Это значение в пределах  $0,00001 \text{ см}^{-1}$  совпадает со значениями, полученными в работах других авторов. Значения  $B_{000} = 0,41898$  и  $D_0 = 0,18 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , принятые по работе Дугласа и Мёллера, подтверждаются результатами исследований колебательно-вращательного инфракрасного [2029, 2544, 3976, 3286, 3425], чисто вращательного инфракрасного [3167] и микроволнового [2260, 1032] спектров  $N_2O$ . Принятые значения вращательных постоянных  $N_2O$  приведены в табл. 102. Значения геометрических параметров  $N_2O$ , соответствующие принятым постоянным, равны  $r_{N-N} = 1,1257$  и  $r_{N=O} = 1,1863 \text{ \AA}$ .

Таблица 102

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $N_2O$  ( $\sigma=1$ ) в основном электронном состоянии

| Постоянная    | Значение | Постоянная | Значение | Постоянная | Значение | Постоянная | Значение             |
|---------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------------------|
| $\omega_1$    | 1300,43  | $x_{22}$   | - 0,17   | $x_{23}$   | - 14,22  | $\alpha_1$ | 0,00199              |
| $\omega_2(2)$ | 595,62   | $x_{33}$   | - 15,10  | $W$        | 28,3     | $\alpha_2$ | - 0,00056            |
| $\omega_3$    | 2281,80  | $x_{12}$   | 0,52     | $g_{22}$   | 0,52     | $\alpha_3$ | 0,00345              |
| $x_{11}$      | - 5,21   | $x_{13}$   | - 27,26  | $B_e$      | 0,42114  | $D_0$      | $0,18 \cdot 10^{-6}$ |

Электронные спектры  $N_2O$ , расположенные в ультрафиолетовой области, исследовались неоднократно (см. обзоры Шпонер и Теллера [3827] и Уолша [4140], а также оригинальные исследования [4385, 1841, 574] и др.). Согласно результатам этих исследований, основное состояние  $N_2O$  является  $^1\Sigma$ -состоянием, а первое стабильное возбужденное электронное состояние имеет энергию  $T_0 = 59\,520 \text{ см}^{-1}$ .

**$NH_2$ .** Среди большого числа экспериментальных и теоретических исследований спектра  $NH_2$  (см. обзорные работы Рамзи [3363] и Пруази [3333]) основное место занимают работы, имеющие исключительно астрофизический интерес и не ставящие своей задачей определение

<sup>1</sup> После того как был сделан выбор молекулярных постоянных и выполнен расчет термодинамических функций  $N_2O$  для настоящего Справочника, была опубликована работа Тидуэлла, Плайлера и Бенедикта [39896], в которой были значительно уточнены колебательные и вращательные постоянные  $N_2O$  и, в частности, определены постоянные ангармоничности  $y_{ijk}$  и постоянные взаимодействия вращения и колебаний  $\gamma_{ik}$ .

молекулярных постоянных. В частности, сложная система полос в области 4000—8300 Å, наблюдающаяся в спектре испускания разрядной трубки, наполненной аммиаком (так называемые  $\alpha$ -полосы аммиака), и отнесенная к электронному спектру  $\text{NH}_2$ , до сих пор не расшифрована. Те же полосы в спектре поглощения имеют менее сложную структуру, но они связаны с нижним колебательным уровнем (0, 0, 0) основного состояния  $\text{NH}_2$  и поэтому могут быть использованы только для определения структурных параметров молекулы.

Герцберг и Рамзи [2040, 2041, 3358, 3359, 3360, 3362, 3363], применив многоходовые кюветы для исследования спектра поглощения при импульсном фотолизе аммиака и гидразина в видимой области, получили спектр, отнесенный к электронному переходу  $\text{NH}_2$ , в котором нижнее состояние  ${}^2B$  является основным состоянием молекулы. В согласии с результатами теоретического анализа (Уолш [4139]) было найдено, что молекула  $\text{NH}_2$  в основном электронном состоянии нелинейна и симметрична. Вращательные постоянные  $\text{NH}_2$  в этом состоянии, вычисленные Рамзи [3360, 3359, 3358, 3362] из комбинационных разностей по правилу сумм Мекке [2831], приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 103. Согласно этим постоянным,  $r_{\text{N-H}} = 1,024 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{H-N-H} = 103^\circ$ .

Таблица 103

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{NH}_2$  ( $\sigma = 2$ ),  $\text{HNO}$  ( $\sigma = 1$ ) и  $\text{FNO}$  ( $\sigma = 1$ )

| Молекула      | Состояние     | $T_{000}$ | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $A_{000}$ | $B_{000}$ | $C_{000}$ |
|---------------|---------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{NH}_2$ | $X^2B_1$      | 0         | 3380    | 1400    | 3440    | 23,62     | 12,94     | 8,19      |
|               | $A^2A_1\Pi_u$ | 10250     | —       | —       | —       | —         | —         | —         |
| $\text{HNO}$  | $X^1A''$      | 0         | 3450    | 1570    | 1110    | 18,47923  | 1,41152   | 1,30714   |
|               | $A^1A'$       | 13154,4   | —       | —       | —       | —         | —         | —         |
| $\text{FNO}$  | $X^1A''$      | 0         | 1844,03 | 765,85  | 521     | 3,17549   | 0,395070  | 0,350524  |

В последнее время для определения основных частот  $\text{NH}_2$  были предприняты попытки получить инфракрасный спектр этой молекулы. Для этого Таннером и Кингом [3944] было выполнено исследование спектра поглощения продуктов импульсного фотолиза гидразина в области 3 мк. Относя полосу 3200  $\text{см}^{-1}$  к частоте  $\nu_1$  и приняв  $\nu_3 \approx 3280 \text{ см}^{-1}$ , авторы работы [3944] вычислили  $\nu_2 = 1060 \text{ см}^{-1}$ , используя значения силовых постоянных  $f_d = 5,74 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $f_\alpha = 0,31 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . При отнесении частот Таннер и Кинг принимали во внимание оценку основных частот молекулы  $\text{NH}_2$ , выполненную Герцбергом и Рамзи [2041] в приближении поля валентных сил по уравнениям (П4.30) для углов 180, 150, 120, 90° и значений  $f_d = 6,0 \cdot 10^5$  и  $f_\alpha = 0,6 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Однако проверка расчета Герцберга и Рамзи, выполненная при подготовке настоящего Справочника (см. [476]), показала, что эти авторы, по-видимому, допустили ошибку в расчетах и получили заниженные значения  $\nu_2$  для всех углов (от 1038 для 90° до 1075  $\text{см}^{-1}$  для 180°).

Кроме того, в работе Беккера, Пиментела и Тила [711] (см. также [3962a]), посвященной исследованию инфракрасного спектра поглощения промежуточных продуктов импульсного фотолиза азотистоводородной кислоты  $\text{HN}_3$  при помощи метода изоляции в матрице, было сделано предположение о том, что полоса 1290  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационной частоте  $\nu_2$  молекулы  $\text{NH}_2$ . Интересно также отметить, что деформационная частота группы  $\text{NH}_2$  в молекулах различных аминов имеет значения порядка 1300—1500  $\text{см}^{-1}$  и никогда не бывает меньше 1300  $\text{см}^{-1}$  [4024a].

В настоящем Справочнике значения основных частот  $\text{NH}_2$  были вычислены по уравнениям (П4.28) на основании силовых постоянных (в  $10^{-5} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ )  $f_d = 6,45$ ,  $f_{dd} = 0,0045$ ,  $f_\alpha = 0,539$  и  $f_{d\alpha} = 0,133$ , принятых равными соответствующим силовым постоянным  $\text{NH}_3$ . Эти постоянные в свою очередь были вычислены по уравнениям (П4.37) на ос-

новании значений основных частот  $\text{NH}_3$ , приведенных в табл. 106. При расчете силовых постоянных  $\text{NH}_3$  величина  $f_{da}$  была принята по работе [4087]. Полученные таким образом значения основных частот  $\text{NH}_2$  изменятся в пределах  $\pm 40 \text{ см}^{-1}$ , если для всех силовых постоянных  $\text{NH}_3$  принять значения, рекомендованные в работе [4087].

Принимая во внимание то обстоятельство, что значения основных частот колебаний  $\text{NH}_2$ , полученные экспериментально в работах [711, 3944], нельзя считать однозначными, в настоящем Справочнике принимаются (см. табл. 103) значения частот, вычисленные по уравнениям (П4.28). Возможная погрешность принятых частот составляет, по-видимому, 5—7%.

Первое возбужденное электронное состояние  ${}^2A_1\Pi_u$  молекулы  $\text{NH}_2$  с энергией возбуждения  $10250 \text{ см}^{-1}$  (см. Дресслер и Рамзи [1404]) является верхним состоянием электронного перехода  $\text{NH}_2$ , исследованного в упомянутых выше работах Герцберга и Рамзи, а также в работе Робинсона и Мак-Карти [3460], выполненной методом изоляции в матрице. В этом состоянии, имеющем статистический вес 2, молекула  $\text{NH}_2$  является линейной.

Как уже отмечалось выше, основное электронное состояние  $\text{NH}_2$  относится к типу  ${}^2B_1$  и, следовательно, является дублетным.

$\text{NF}_2$ . В литературе отсутствуют какие-либо сведения об исследовании спектра  $\text{NF}_2$ . Оценка постоянных  $\text{NF}_2$  проводилась, принимая, что эта молекула по аналогии с  $\text{NH}_2$  является нелинейной и симметричной (см. Уолш [4139]). Межатомное расстояние  $r_{\text{N-F}} = 1,37 \text{ \AA}$  и угол между связями  $\angle \text{F-N-F} = 100^\circ$  были оценены по соответствующим данным для молекулы  $\text{NF}_3$ , учитывая изменение аналогичных величин в молекулах  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Возможные погрешности в оцененных значениях не превышают  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  для  $r_{\text{N-F}}$  и  $\pm 3^\circ$  для  $\angle \text{F-N-F}$ .

Основные частоты молекулы  $\text{NF}_2$  были вычислены при подготовке настоящего Справочника по уравнениям (П4.28) на основании силовых постоянных  $\text{NF}_3$ , найденных в работе Вильсона и Поло [4297]. Поскольку молекула  $\text{NF}_3$  имеет четыре основные частоты, для получения потенциальной функции с пятью силовыми постоянными Вильсон и Поло задавались различными значениями постоянной  $f_{da}$  и привели четыре набора силовых постоянных, удовлетворяющих найденным ими значениям основных частот  $\text{NF}_3$ . Расчет частот был проведен по двум крайним наборам силовых постоянных (в  $10^{-5} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ):  $f_d$  (4,28 и 5,27),  $f_{dd}$  (4,48 и 0,96),  $f_\alpha$  (1,06 и 0,97) и  $f_{d\alpha}$  (0,28 и 0,46).

В настоящем Справочнике принимаются значения, средние для двух наборов постоянных. Возможная погрешность принятых значений частот не превышает 10%<sup>1</sup>.

В табл. 104 приведены основные частоты  $\text{NF}_2$  и произведение главных моментов инерции, рассчитанное на основании оцененных выше геометрических параметров молекулы  $\text{NF}_2$ <sup>2</sup>.

Поскольку в молекуле  $\text{NF}_2$  имеется неспаренный электрон, ее основное электронное состояние, как у  $\text{NH}_2$ , должно быть дублетным.

Таблица 104

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{NF}_2$  в основном электронном состоянии

| $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_A I_B I_C$                              | $\sigma$ |
|------------------|---------|---------|--|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |         |         | $10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ |          |
| 1030             | 530     | 970     | 75,69                                      | 2        |

<sup>1</sup> Расчет основных частот  $\text{NF}_2$  по силовым постоянным  $\text{NF}_3$ , рекомендуемым Шацем [3608] ( $f_d = 4,36 \cdot 10^5$ ;  $f_{dd} = 0,67 \cdot 10^5$ ;  $f_\alpha = 1,02 \cdot 10^{-5}$ ;  $f_{d\alpha} = 0,34 \cdot 10^3 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ), приводит к значениям, согласующимся с принятыми в Справочнике в пределах указанных погрешностей.

<sup>2</sup> После написания настоящей главы была опубликована работа Хармони и др. [1956а], посвященная исследованию инфракрасного спектра и структуры  $\text{NF}_2$ . В работе [1956а] были найдены значения:  $\nu_1 = 1074$ ,  $\nu_3 = 935 \text{ см}^{-1}$  и  $\angle \text{F-N-F} = 104^\circ, 2$ .

**HNO.** Впервые молекула HNO была обнаружена спектроскопически в 1957 г. Делби [1252, 1253] в продуктах импульсного фотолиза нитрометана, нитроэтана, изоамилнитрита и смеси аммиака с окисью азота. Спектр был сфотографирован в области 6500—7700 Å в поглощении с высоким разрешением (около  $0,1 \text{ см}^{-1}$ ) на спектрографе с решеткой. Наблюдались три полосы с вращательной структурой, характерной для молекул типа асимметричного волчка. Эти полосы (0,0,0—0,0,0; 0,0,1—0,0,0 и 0,1,0—0,0,0) были отнесены к электронному переходу  ${}^1A'' - {}^1A'$  молекулы HNO. На основании анализа полос были вычислены вращательные постоянные в верхнем и нижнем состояниях, частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$  верхнего состояния и величина  $\nu_{00}$ . Анализ спектра изотопной молекулы DNO подтвердил эту интерпретацию. Было принято также, что нижнее состояние является основным состоянием HNO.

В дальнейшем Браун и Пиментел [986] методом изоляции продуктов фотолиза нитрометана и метилнитрита в матрице аргона при  $20^\circ \text{ K}$  обнаружили в инфракрасном спектре две частоты ( $1570$  и  $1110 \text{ см}^{-1}$ ), которые они интерпретировали как частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$  основного состояния HNO. В работе [986] было подтверждено предположение о том, что молекула имеет изогнутую структуру с двойной связью между атомами N и O.

Наконец, Кашион и Полани [1070] исследовали в области  $7150-16\,700 \text{ см}^{-1}$  ( $0,6-1,4 \text{ мк}$ ) и  $2560-3700 \text{ см}^{-1}$  ( $2,7-3,9 \text{ мк}$ ) спектр испускания, возникающий в результате реакции  $\text{N} + \text{NO}$ , и нашли для основного состояния  $\nu_1 = 3450 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ , подтвердив данные, полученные ранее Брауном и Пиментелом [986] для основного состояния и Делби [1253] для возбужденного состояния.

В результате исследования электронного спектра HNO [1253] было обнаружено возбужденное синглетное состояние HNO ( $\nu_{00} = 13\,154 \text{ см}^{-1}$ ), в котором молекула, так же как и в основном состоянии, нелинейна.

Основные частоты колебаний молекулы HNO, приведенные в табл. 103, приняты в настоящем Справочнике по данным Брауна и Пиментела [986] ( $\nu_2$  и  $\nu_3$ ) и Кашиона и Полани [1070] ( $\nu_1$ ) для основного и по данным Делби [1253] ( $\nu_2$  и  $\nu_3$ ) и Кашиона и Полани [1070] ( $\nu_1$ ) — для возбужденного состояния. Можно считать, что погрешность в определении этих величин не превышает  $\pm 30 \text{ см}^{-1}$ .

Вращательные постоянные HNO в обоих состояниях приняты по работе Делби [1253], где они определены с большой точностью (порядка  $\pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ ). Эти постоянные соответствуют следующим значениям геометрических параметров молекулы HNO в основном электронном состоянии [1253]:  $r_{\text{N-O}} = 1,2116$ ,  $r_{\text{N-H}} = 1,0628 \text{ Å}$  и  $\angle \text{H-N-O} = 108^\circ,58$ .

**FNO.** Молекула FNO аналогично HNO (а также ClNO и BrNO [1028]) имеет нелинейную структуру с атомом N в вершине треугольника.

Инфракрасный спектр этой молекулы впервые исследовали в 1950 г. Джонс и Вольтц [2296] в области  $260-7000 \text{ см}^{-1}$ , причем наблюдались все три основные частоты и несколько обертонов и составных частот. Позже Вольтц, Джонс и Нильсен [4314] заново измерили положение ряда полос, а Магнусон [2737], используя прибор с большим разрешением, уточнил значения частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . В табл. 103 приведены значения основных частот колебаний молекулы FNO, принятые в настоящем Справочнике согласно данным [4314, 2737].

Вращательная структура полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  была изучена Магнусоном [2737] и интерпретирована при помощи уравнения для нежесткого симметричного волчка. В работе [2737] были найдены значения вращательной постоянной  $B$ , постоянной центробежной растяжения  $D \approx 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , а также постоянных ангармоничности  $x_{33} = -1,06$  и  $x_{12} = 1,02 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в предварительных сообщениях того же автора [2735, 2736] были определены значения трех вращательных постоянных  $A_{000}$ ,  $B_{000}$  и  $C_{000}$ , найденные в результате исследования микроволнового спектра FNO. Эти значения приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 103. Им соответствуют следующие структурные параметры молекулы FNO:  $r_{\text{N-F}} = 1,52$ ,  $r_{\text{N-O}} = 1,13 \text{ Å}$  и  $\angle \text{F-N-O} = 110^\circ,2$  [3846].

**NH<sub>3</sub>.** Молекула аммиака представляет собой правильную пирамиду с атомом N в вершине. В соответствии с такой структурой NH<sub>3</sub> принадлежит к точечной группе  $C_{3v}$  и имеет четыре основные частоты: две ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) полностью симметричные и две ( $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) дважды вырожденные. Все четыре основные частоты NH<sub>3</sub> активны и в инфракрасном спектре, и в спектре комбинационного рассеяния. Однако аммиак имеет весьма сложный спектр, который с трудом поддается расшифровке. Это связано главным образом с инверсионным удвоением линий,

обусловленным наличием двух равновесных положений атома N относительно плоскости атомов водорода, а также с резонансными возмущениями, обусловленными близкими значениями частот  $\nu_1$  и  $2\nu_4$ , а также  $\nu_1$  и  $\nu_3$ .

Анализ основных работ по исследованию спектра  $\text{NH}_3$ , опубликованных до 1956 г., дан в монографии Герцберга [152]. Значения основных частот  $\text{NH}_3$  ( $\nu_1 = 3335,9$  и  $3337,5$ ;  $\nu_2 = 931,58$  и  $968,08$ ;  $\nu_3 = 3414$  и  $\nu_4 = 1627,5 \text{ см}^{-1}$ ), рекомендованные Герцбергом, выбраны на основании данных, полученных Деннисоном и Харди [1315], Шэном, Баркером и Деннисоном [3701], Баркером [636] и др. В работе [152] приведена также таблица значений частот ряда составных полос и обертонов аммиака, определенных различными авторами. В частности, в этой таблице имеются значения частот обертонов колебания  $\nu_1$  вплоть до  $6\nu_1$ .

После 1945 г. спектр аммиака исследовался неоднократно. В ряде работ [2711, 2951, 3265] были использованы приборы с низким разрешением и полученные результаты имеют невысокую точность. О результатах некоторых исследований были опубликованы только предварительные сообщения [4318, 4319, 2337, 1924, 1925]. Существенное значение имели работы Камминга и Уэлша [1232, 1233], в которых было найдено, что  $\nu_3 = 3442,9 \text{ см}^{-1}$ .

Наиболее полное и систематическое исследование колебательно-вращательного спектра  $\text{NH}_3$  (а также  $\text{ND}_3$ ) было проведено за последние годы Бенедиктом, Плайлером и Тидуэллом [734, 739, 740, 740a] (см. также [732, 733, 735]). Этими авторами был снят на приборе с решеткой спектр поглощения  $\text{NH}_3$  в области  $1750\text{—}7100 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,1\text{—}0,2 \text{ см}^{-1}$  и выполнен анализ тонкой структуры большого числа полос, лежащих в исследованной области. Значения основных частот  $\text{NH}_3$  в настоящем Справочнике приняты по данным, рекомендованным Бенедиктом и Плайлером [734]. Приведенные в табл. 106 значения  $\nu_i$  являются средними для двух компонентов инверсионного удвоения. В работе [734] были также вычислены некоторые постоянные ангармоничности аммиака ( $x_{33}, x_{13}, x_{14}, x_{34}, x_{12}, x_{23}$  и  $x_{24}$ ). Однако при подготовке настоящего Справочника расчет постоянных ангармоничности был выполнен заново [476], причем наряду с данными [734] была использована таблица значений частот составных полос и обертонов  $\text{NH}_3$ , приведенная в монографии Герцберга [152] (см. выше). В результате этого расчета были определены постоянные  $x_{11}$  и  $x_{44}$  и значительно уточнена постоянная  $x_{13}$ ; остальные величины практически совпали с данными, полученными Бенедиктом и Плайлером [734]. В табл. 106 значения постоянных ангармоничности приведены по результатам работы [476].

Основная трудность при определении колебательных постоянных из экспериментальных данных заключается в описании колебательных уровней, связанных с полносимметричным колебанием  $\nu_2$ . Для этого колебания инверсионное удвоение значительно и быстро растет с увеличением квантового числа  $\nu_2$ . В табл. 105 приведены значения энергии колебательных уровней  $G_0(0, \nu_2, 0, 0)$ , найденные Бенедиктом, Плайлером [734] и Герингом, Нильсеном и Рао [1653] (для  $G_0(0, 2^a, 0, 0)$ ). Значком  $s$  обозначена нижняя компонента расщепления, значком  $a$  — верхняя компонента.

Таблица 105

Значения (в  $\text{см}^{-1}$ )  $G_0(0, \nu_2, 0, 0)$  для основного электронного состояния молекулы  $\text{NH}_3$

| $\nu_2 = 0^s$ | $0^a$ | $1^s$  | $1^a$  | $2^s$  | $2^a$   | $3^s$   | $3^a$   |
|---------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 0,00          | 0,793 | 932,51 | 968,32 | 1597,6 | 1882,16 | 2383,46 | 2895,48 |

Анализ величин, приведенных в табл. 105, показывает, что расчет постоянной ангармоничности  $x_{22}$  на основании имеющихся экспериментальных данных невозможен. Очевидно, что в данном случае обычное квадратичное выражение для описания энергии колебательных уровней непригодно. Эта проблема связана с точным решением волнового уравнения для потенциальной функции с двойным минимумом. Маннинг [2763] при помощи найденного им выражения для такого потенциала выполнил численное решение волнового уравнения на основании известных в то время данных по инверсионному расщеплению для  $\nu_2 \leq 3^s$ , кото-

рые в основном совпадают с приведенными в табл. 105. На основании работы Маннинга можно было провести экстраполяцию величин  $G_0(0, \nu_2, 0, 0)$  на более высокие значения  $\nu_2$ , однако вычисленная в работе [2763] величина  $G_0(0, 3^a, 0, 0) = 2840 \text{ см}^{-1}$  заметно отличается от определенной экспериментально (см. табл. 105).

Расчет постоянных в уравнении Маннинга для потенциала с двойным минимумом чрезвычайно сложен и трудоемок, а ограниченность экспериментальных данных делает нецелесообразным проведение нового расчета с учетом изменения этих данных. В настоящем Справочнике принято на основании работы Годнева [156], что компоненты инверсионного удвоения обертонов второго полносимметричного колебания  $\text{NH}_3$ , начиная с  $\nu_2 = 4$ , являются равноотстоящими и интервал между ними равен  $\nu_2/2$ , т. е.  $475 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом,  $G_0(0, 4^s, 0, 0) = 3370$ ,  $G_0(0, 4^a, 0, 0) = 3845 \text{ см}^{-1}$  и т. д.

После упомянутых работ Бенедикта, Плайлера и Тидуэлла в литературе были опубликованы результаты исследований колебательно-вращательного спектра  $\text{NH}_3$ , проведенных Герингом, Нильсеном, Рао [1651, 1652, 1653], Цубой, Симаноути и Мидзусима [4025] и Моулдом, Прайсом и Уилкинсоном [2960]. В этих работах изучена главным образом область  $700\text{—}1300 \text{ см}^{-1}$  спектра  $\text{NH}_3$ , где расположена полоса  $\nu_2$ . Молекулярные постоянные  $\text{NH}_3$ , полученные указанными авторами из анализа этой полосы, хорошо согласуются с принятыми в настоящем Справочнике. В работе Геринга, Нильсена и Рао [1653] были проанализированы также полосы  $2\nu_2$  и  $\nu_4$ . Величина  $\nu_0$  для  $2\nu_2^a$ , полученная этими авторами и принятая в настоящем Справочнике (см. табл. 105), значительно уточнена по сравнению с принятой в литературе ( $1910 \text{ см}^{-1}$ ).

Вращательные постоянные, постоянные взаимодействия вращения и колебаний и постоянные центробежного растяжения  $\text{NH}_3$  приняты в настоящем Справочнике по данным Бенедикта и Плайлера [734] и приведены в табл. 106. Структурные параметры  $\text{NH}_3$ , соответствующие принятым значениям  $B_{0000}$  и  $A_{0000}$ , равны  $r_{\text{N-H}} = 1,0173 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{H-N-H} = 107^\circ, 78$ , что хорошо согласуется с данными, полученными методом дифракции электронов ( $r_{\text{N-H}} = 1,015 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H-N-H} = 106,6 \pm 4^\circ, 0$  [518]). Вращательные постоянные  $\text{NH}_3$ , найденные другими

Таблица 106

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{NH}_3$  в основном электронном состоянии ( $\sigma=3$ )

| Постоянная | Значение | Постоянная   | Значение | Постоянная   | Значение               |
|------------|----------|--------------|----------|--------------|------------------------|
| $\nu_1$    | 3336,68  | $x_{14}$     | -7,1     | $\alpha_4^B$ | -0,230                 |
| $\nu_2$    | 950,42   | $x_{23}$     | 32,0     | $\alpha_1^A$ | 0,078                  |
| $\nu_3(2)$ | 3443,77  | $x_{24}$     | -10,7    | $\alpha_2^A$ | 0,048                  |
| $\nu_4(2)$ | 1626,75  | $x_{34}$     | -17,6    | $\alpha_3^A$ | -0,009                 |
| $x_{11}$   | -51,3    | $B_{0000}$   | 9,9443   | $\alpha_4^A$ | 0,066                  |
| $x_{33}$   | -18,5    | $A_{0000}$   | 6,496    | $D_J$        | $8,00 \cdot 10^{-4}$   |
| $x_{44}$   | -18,0    | $\alpha_1^B$ | 0,135    | $D_{JK}$     | $-14,18 \cdot 10^{-4}$ |
| $x_{12}$   | 20,2     | $\alpha_2^B$ | 0,015    | $D_K$        | $7,36 \cdot 10^{-4}$   |
| $x_{13}$   | -171,8   | $\alpha_3^B$ | 0,176    |              |                        |

авторами при исследованиях чисто вращательного инфракрасного [2696] и микроволнового (см., например, [4011]) спектра, спектра комбинационного рассеяния [1233], а также колебательно-вращательного инфракрасного спектра [1653, 2960, 4025], удовлетворительно согласуются с принятыми в настоящем Справочнике.

Следует отметить, что исследованию вращательной структуры инверсионного спектра  $\text{NH}_3$  в инфракрасной и микроволновой области посвящено большое число работ, однако эффект инверсионного удвоения вращательных линий не имеет существенного значения для

настоящего Справочника. Многочисленные ссылки на исследование инверсионного спектра  $\text{NH}_3$  в микроволновой области могут быть найдены в книгах Горди, Смита и Трамбаруло [164] и Таунса и Шавлова [416, 4011].

Основное электронное состояние молекулы  $\text{NH}_3$  является синглетным. Из исследований ультрафиолетового спектра аммиака (см. обзор Уолша [4143]) известно, что первое возбужденное электронное состояние  $\text{NH}_3$  имеет энергию возбуждения  $46\,157 \pm 30\text{ см}^{-1}$ . Опубликованное недавно исследование Уолша и Уорсопа [4146а] подтверждает это значение.

$\text{NF}_3$ . Молекула  $\text{NF}_3$  относится к точечной группе симметрии  $C_{3v}$  и имеет структуру правильной пирамиды с атомом N в вершине. Все четыре основные частоты  $\text{NF}_3$ , две из которых ( $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) дважды вырожденные, активны как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Инфракрасный спектр  $\text{NF}_3$  в газообразном состоянии впервые исследовали Бэйли, Хейл и Томпсон [618]. Впоследствии Вильсон и Поло [4297] заново исследовали спектр  $\text{NF}_3$  и пришли к результатам, совершенно не согласующимся с данными, полученными Бейли, Хейлом и Томпсоном [618]. Отнесение частот  $\text{NF}_3$ , данное в работе Вильсона и Поло ([4297], было подтверждено Пейсом и Пирсом [3161], которые не только заново промерили инфракрасный спектр газообразного  $\text{NF}_3$ , но и получили впервые спектр комбинационного рассеяния жидкого  $\text{NF}_3$ . Удовлетворительное согласие спектра комбинационного рассеяния с инфракрасным спектром подтвердило правильность отнесения частот в работах [4297, 3161]. Основные частоты по данным Пейса и Пирса [3161] незначительно (на  $1\text{—}5\text{ см}^{-1}$ ) отличаются от найденных Вильсоном и Поло [4297]<sup>1</sup>. Следует отметить, что в работе Пейса и Пирса использован образец  $\text{NF}_3$  более высокой степени очистки. Поэтому в табл. 107 принятых значений приводятся значения основных частот молекулы  $\text{NF}_3$  по Пейсу и Пирсу [3161].

Таблица 107

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{NF}_3$  ( $\sigma=3$ ) в основном электронном состоянии

| $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3(2)_i^1$ | $\nu_4(2)$ | $A_{0000}$ | $B_{0000}$ |
|---------|---------|----------------|------------|------------|------------|
| 1031    | 642     | 907            | 497        | 0,194934   | 0,356278   |

Вращательные постоянные молекулы  $\text{NF}_3$  были определены Шериданом и Горди [3703] на основании анализа микроволнового спектра. Эти значения приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 107. Соответствующие значения геометрических параметров равны  $r_{\text{N-F}} = 1,371\text{ \AA}$  и  $\angle\text{F-N-F} = 102^\circ,9$ , что в пределах точности экспериментальных данных согласуется с величинами  $r_{\text{N-F}} = 1,37 \pm 0,02\text{ \AA}$  и  $\angle\text{F-N-F} = 102,5 \pm 1^\circ,5$ , определенными Шумейкером и Лу [3647] методом дифракции электронов. Величины  $B_0$  для  $\text{NF}_3$ , определенные на основании микроволновых измерений в работе [2260], несущественно отличаются от принятого в настоящем Справочнике значения.

$\text{N}_2\text{H}_4$ . В молекуле гидразина, состоящей из двух групп  $\text{NH}_2$ , соединенных связью N—N, происходит заторможенное внутреннее вращение вокруг этой связи. Пенни и Сезерленд [3218] на основании квантово-механических расчетов показали, что стабильной конфигурацией  $\text{N}_2\text{H}_4$  является такая конфигурация, в которой группы  $\text{NH}_2$  повернуты друг относительно друга на  $90^\circ$  (*гош*-конфигурация). Авторы работы [3218] показали также, что *цис*- и *транс*-конфигурации молекулы  $\text{N}_2\text{H}_4$ , так же как и в случае перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. стр. 207), должны быть нестабильными. Это подтверждается также результатами измерения дипольного момента [341, 589], исследованием вращательной структуры одной из полос инфракрасного спектра [4351] и сравнением частот, наблюдаемых в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Шац и Левин [3610] при исследовании абсолютных интенсивностей также получили значения основных частот  $\text{NF}_3$ , близкие к найденным в работах [4297, 3161].

<sup>2</sup> Вагнер и Булгозди [4123] на основании исследования зависимости спектров  $\text{N}_2\text{H}_4$  (как инфракрасного,

Принятые значения молекулярных постоянных гидразина  $N_2H_4$   
в основном электронном состоянии ( $\sigma=2$ )<sup>a</sup>

| Постоянная              | Значение | Постоянная                 | Значение | Постоянная   | Значение |
|-------------------------|----------|----------------------------|----------|--|----------|
| $\nu_1, \text{см}^{-1}$ | 3280     | $\nu_6, \text{см}^{-1}$    | 780      | $\nu_{11}, \text{см}^{-1}$                                 | 1275     |
| $\nu_2, \text{см}^{-1}$ | 3325     | $\nu_7, \text{см}^{-1}$    | 376,7    | $\nu_{12}, \text{см}^{-1}$                                 | 950      |
| $\nu_3, \text{см}^{-1}$ | 1587     | $\nu_8, \text{см}^{-1}$    | 3314     | $I_A I_B I_C \cdot 10^{117}, \text{г}^3 \cdot \text{см}^6$ | 6,995    |
| $\nu_4, \text{см}^{-1}$ | 1275     | $\nu_9, \text{см}^{-1}$    | 3350     | $I_{\text{пр}} \cdot 10^{40}, \text{г} \cdot \text{см}^2$  | 1,4597   |
| $\nu_5, \text{см}^{-1}$ | 1098     | $\nu_{10}, \text{см}^{-1}$ | 1628     |  |          |

<sup>a</sup> Потенциальный барьер внутреннего вращения  $V_0=4850 \text{ кал/моль}$ .

Молекула  $N_2H_4$ , имеющая *гoш*-конфигурацию, принадлежит к точечной группе  $C_2$  и должна иметь 12 невырожденных частот колебаний, активных как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния. Известно большое число работ, посвященных исследованию спектра комбинационного рассеяния в твердом и жидком состояниях [2166, 2167, 2317, 1829, 4123, 3903], а также инфракрасного спектра в твердом, жидком и газообразном состояниях [2254, 1609, 1607, 263, 264, 4123, 1735, 4351]. Однако отнесение основных частот гидразина, данное различными авторами (см., например, [1607, 1735, 3667, 4350]), во многом неоднозначно. В настоящем Справочнике принимается отнесение частот, сделанное Ямагути [4350] на основании выполненного ею анализа нормальных колебаний молекулы гидразина. Рекомендованные Ямагути и приведенные в табл. 108 значения основных частот в основном найдены Жигером и Лю [1735] в результате исследования инфракрасного спектра  $N_2H_4$  в газообразном, твердом и жидком состояниях в области 750—6500  $\text{см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $N_2H_4$  определялись на основании электронографических измерений [1739, 2952a] и при исследовании вращательной структуры инфракрасного спектра [4351]<sup>1</sup>. В работе [2952a] в результате применения секторной методики и микрофотометрирования дифракционной картины было найдено  $r_{N-N} = 1,449 \pm 0,004$ ,  $r_{N-H} = 1,022 \pm 0,006 \text{ \AA}$  и  $\angle N-N-H = 112,0 \pm 1^{\circ},5$ . Ранее Жигер и Шумейкер [1739] получили  $r_{N-N} = 1,47 \pm 0,02$ ,  $r_{N-H} = 1,04 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $\angle H-N-H = 102-114^{\circ}$  и  $\angle N-N-H = 108 \pm 8^{\circ}$ . Ямагути, Итисима, Симанути и Мидзусима [4351] на основании исследования вращательной структуры основного перехода крутильного колебания  $\nu_7$  нашли  $A'' - \bar{B}'' = 3,981 \pm 0,004$  и  $\bar{B}'' = 0,809 \pm 0,002 \text{ см}^{-1}$ , откуда вычислили  $r_{N-N} = 1,453 \pm 0,005 \text{ \AA}$  и оценили  $r_{N-H} = 1,020 \div 1,025 \text{ \AA}$  и  $\angle N-N-H = 112 \div 112^{\circ},5$ . Эти же авторы нашли, что параметр асимметрии в основном колебательном состоянии  $N_2H_4$  должен быть меньше  $10^{-3}$ , и на этом основании предположили, что угол  $\phi$  поворота групп  $NH_2$  друг относительно друга составляет 90—95°.

На основании найденных в работе [4351] значений вращательных постоянных  $A'' - \bar{B}''$  и  $\bar{B}''$  и учитывая результаты электронографических исследований Морино и др. [2952a], Юнгман и Гурвич [476] при подготовке настоящего Справочника вычислили следующие значения структурных параметров молекулы  $N_2H_4$ :  $r_{N-N} = 1,4365$ ,  $r_{N-H} = 1,016 \text{ \AA}$ ,  $\angle N-N-H = \angle H-N-H = 109^{\circ}28'16''$  (тетраэдрический угол) и  $\phi = 91^{\circ}30'$ . Этим величинам структурных параметров  $N_2H_4$  соответствуют значения главных моментов инерции

так и спектра комбинационного рассеяния) от температуры пришли к выводу, что *транс*-конфигурация более устойчива и что должно иметь место равновесие между *транс*- и двумя изомерными *гoш*-к-нфигурациями гидразина. В более поздней работе Жигер и Лю [1735] не наблюдали никакой зависимости спектра от температуры и предположили, что результаты, полученные Вагнером и Булгозди [4123], могут быть объяснены возникновением водородных связей в конденсированных фазах.

<sup>1</sup> Микроволновой спектр  $N_2H_4$  был получен в работе [2460], однако анализ спектра не был выполнен.

$I_A = 3,470 \cdot 10^{-39}$ ,  $I_B = 3,450 \cdot 10^{-39}$  и  $I_C = 0,5843 \cdot 10^{-39}$   $г \cdot см^2$ , близкие к значениям  $I_A = (3,469 \pm 0,016) \cdot 10^{-39}$ ,  $I_B = (3,451 \pm 0,017) \cdot 10^{-39}$  и  $I_C = (0,5843 \pm 0,0007) \cdot 10^{-39}$   $г \cdot см^2$ , вычисленным на основании результатов измерения вращательной структуры полосы  $\nu_7$  [4351]. Значение приведенного момента инерции было найдено [476] равным  $I_{пр} = 1,4597 \cdot 10^{-40}$   $г \cdot см^2$ . В настоящем Справочнике приняты значения структурных параметров и моментов инерции  $N_2H_4$ , вычисленные в работе [476] (см. табл. 108)<sup>1</sup>.

Поскольку в молекуле  $N_2H_4$  имеет место заторможенное внутреннее вращение, необходимо также знать величину затормаживающего потенциала. Точная форма потенциальной кривой внутреннего вращения для гидразина неизвестна. На основании теоретических соображений Пенни и Сэзерленд [3218] предположили, что эта кривая, как и в случае  $H_2O_2$ , имеет два одинаковых минимума (см. кривую 1 на рис. 8), соответствующих двум изомерным *гаш*-конфигурациям, и два максимума, один из которых ( $V_1 \approx 6100$  кал/моль) соответствует *цис*-конфигурации, а другой ( $V_2 \approx 4600$  кал/моль) — *транс*-конфигурации.

Ввиду того, что надежные данные о форме потенциального барьера  $N_2H_4$  отсутствуют, можно предположить, как это сделано в случае  $H_2O_2$  (см. стр. 209), что потенциальная кривая внутреннего вращения имеет простую косинусоидальную форму с двумя минимумами ( $n_m = 2$ ) (см. кривую 3 на рис. 8). Основной характеристикой такой кривой является эффективная высота потенциального барьера  $V_0$ . Скотт и др. [3667] на основании сделанной ими оценки частоты крутильного колебания  $\nu_7 = 360$   $см^{-1}$  определили  $V_0 = 2800$  кал/моль. Эта величина была подтверждена теоретическим расчетом на основании электростатической модели [2793, 2563]. Однако Лафт [2672] считает, что потенциальный барьер внутреннего вращения в молекуле гидразина должен быть намного выше 2800 кал/моль. Из-за отсутствия необходимых данных для определения  $V_0$  Лафт не приводит надежного значения соответствующей величины и предполагает, что  $6 < V_0 < 18$  ( $V_0$  в ккал/моль).

При подготовке настоящего Справочника была произведена оценка величины  $V_0$  для гидразина на основании сравнения значений стандартной энтропии идеального газа ( $S_{298,15}^\circ$ ), найденной экспериментально из калориметрических измерений Скоттом и др. [3667] ( $56,97 \pm 0,30$  кал/моль · град), и вычисленной в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании принятых значений частот колебаний и моментов инерции (см. табл. 108) с использованием таблиц Питцера и Гуинна [3259] для составляющей внутреннего вращения. В результате такой оценки было найдено значение  $V_0 = 4850$  кал/моль, которое принимается в настоящем Справочнике и приводится в табл. 108. Возможная погрешность в принятом значении  $V_0$  составляет  $\pm 1500$  кал/моль, что обусловлено главным образом неточностью калориметрического определения стандартной энтропии гидразина. Необходимо отметить, что ошибка в определении  $V_0$ , вносимая неопределенностью формы потенциальной кривой внутреннего вращения, может иметь более высокое значение.

Молекула  $N_2H_4$ , согласно принятой конфигурации (точечная группа  $C_2$ ), имеет число симметрии  $\sigma = 2$ . Основное электронное состояние  $N_2H_4$  является синглетным. Данных о возбужденных электронных состояниях  $N_2H_4$  в литературе не имеется.

## § 52. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции азота и его соединений в газообразном состоянии, рассматриваемых в настоящем Справочнике, были вычислены без учета межмолекулярного взаимодействия по постоянным, принятым в предыдущем параграфе, и приведены в табл. 91—109 II тома Справочника. Для шести газов ( $N$ ,  $N^+$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $NO$  и  $NO^+$ ) расчет термодинамических функций был выполнен до 20 000° К, а для остальных тринадцати ( $N_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $HNO$ ,  $NF$ ,  $NF_2$ ,  $NF_3$ ,  $FNO$  и  $NS$ ) — до 6000° К. Различие молекулярных постоянных отдельных изотопных модификаций в расчетах не учитывалось, поскольку содержание  $N^{15}$  по сравнению с  $N^{14}$  в природной смеси изотопов пренебрежимо мало (см. Приложение 1). В табл. 402—405 II тома Справочника для  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  и  $NH_3$  приведены

<sup>1</sup> Ранее Скотт, Оливер, Гросс и Хэббард [3667] на основании структурных параметров  $N_2H_4$ , рекомендованных в работе [1739], вычислили следующие значения моментов инерции:  $I_A = 3,698 \cdot 10^{-39}$ ,  $I_B = 3,533 \cdot 10^{-39}$ ,  $I_C = 0,618 \cdot 10^{-39}$  и  $I_{пр} = 1,53 \cdot 10^{-40}$   $г \cdot см^2$ .

значения вириальных коэффициентов и их производных по температуре, что позволяет учесть межмолекулярное взаимодействие при расчетах термодинамических функций этих газов.

N. Термодинамические функции одноатомного азота N, приведенные в табл. 91 (II), были вычислены по уравнениям (II.22)—(II.23) в интервале температур 293,15—20 000° K. Значения  $\Phi_{эл}^*$  и  $S_{эл}^*$  в этих уравнениях находились при помощи быстродействующей электронной счетной машины непосредственным суммированием по уровням энергии атома азота, принятым в настоящем Справочнике и приведенным в табл. 89. При вычислении статистической суммы по электронным состояниям учитывалось их конечное число в соответствии с методикой, изложенной в § 6, причем максимальное значение главного квантового числа  $n_{max}$  определялось по формуле (II.18). При вычислении поступательных составляющих  $\Phi_{пост}^*$  и  $S_{пост}^*$  по уравнениям (II.8)—(II.9) принималось  $A_{\Phi}=0,58490$  и  $A_S=5,55310$  кал/г-атом·град. Детали расчета термодинамических функций одноатомного азота при 5000 и 15 000° K описаны в § 6.

Погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций одноатомного азота при температурах ниже 10 000° K обусловлена главным образом неточностью основных физических постоянных и не превышает 0,002—0,003 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . При более высоких температурах становятся существенными ошибки, связанные с применением приближенной методики определения  $n_{max}$ . Ошибка в этой величине на  $\pm 1$  (при  $n_{max}=13$ ) приводит к погрешностям в значениях  $\Phi_T^*$ , равным  $\pm 0,02$  и  $\pm 0,15$  кал/г-атом·град при 15 000 и 20 000° K соответственно<sup>1</sup>.

Следует отметить, что погрешности в значениях термодинамических функций из-за неточности оценок энергии отдельных уровней на порядок меньше этих величин.

Термодинамические функции одноатомного азота ранее вычислялись в ряде работ, из которых следует отметить выполненные за последнее время расчеты Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] до 6000° K, Бюро стандартов США [3680] до 5000° K, Кольского и др. [2462] до 8000° K, Предводителя, Ступоченко, Самуйлова и др. [336] до 20 000° K и Мартиника [2792] до 40 000° K. Результаты всех этих расчетов до 8000—10 000° K, как правило, согласуются с данными, приведенными в табл. 91 (II), с точностью до величин, определяемых различием основных физических постоянных<sup>2</sup>. Выше 10 000° K уровни энергии атома N с высокими энергиями возбуждения, учтенные в настоящем Справочнике, но не наблюдавшиеся экспериментально, дают заметный вклад в значения термодинамических функций. Этим объясняется тот факт, что приведенные в табл. 91 (II) значения функций N при этих температурах начинают превышать значения, вычисленные Предводителем, Ступоченко, Самуйловым и др. [336] и Мартиником [2792] (в работе [336] расчет проводился по методике Ферми без учета ненаблюдавшихся электронных состояний, а в работе [2792] при расчете учитывались только первые возбужденные состояния <sup>2</sup>P и <sup>2</sup>D атома азота). При 20 000° K соответствующие расхождения в энтропии достигают 5,2 и 6,4 кал/г-атом·град.

N<sup>+</sup>. Термодинамические функции положительного иона одноатомного азота N<sup>+</sup>, приведенные в табл. 90 (II), были вычислены по уравнениям (II. 22) — (II.23) в интервале температур 293,15—20000° K. Величины  $\Phi_{эл}^*$  и  $S_{эл}^*$  в этих уравнениях находились непосредственным суммированием по уровням энергии иона азота, принятым в настоящем Справочнике и приведенным в табл. 90. При вычислении поступательных составляющих  $\Phi_{пост}^*$  и  $S_{пост}^*$  по уравнениям (II.8)—(II. 9) принималось, так же как и для N,  $A_{\Phi}=0,58490$  и  $A_S=5,55310$  кал/г-атом·град.

Погрешности вычисленных таким образом значений термодинамических функций положительного иона азота определяются неточностью основных физических постоянных, неучетом высоких энергетических уровней иона N<sup>+</sup> и приближенным характером принятой методики расчета. При  $T \leq 10 000^{\circ} K$  погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  не превышают  $\pm 0,003$ — $0,005$  кал/г-атом·град.

<sup>1</sup> Использование в расчете термодинамических функций N более новых данных, полученных Эриксоном [1491] (см. стр. 346), не приводит к изменениям значений  $\Phi_T^*$ , превышающим 10% от указанных погрешностей.

<sup>2</sup> Исключение составляют термодинамические функции N, приведенные в книге Вукаловича и др. [137] до 3000° C и отличающиеся от вычисленных в настоящем Справочнике на 0,02—0,03 кал/г-атом·град в значениях энтропии.

Термодинамические функции  $N^+$  вычислялись Предводителевым, Ступоченко, Самуйловым и др. [336] до  $20\,000^\circ\text{K}$ , Мартинеком [2792] до  $40\,000^\circ\text{K}$  и Грином, Поландом и Маргрейвом [1851a] до  $50\,000^\circ\text{K}$ . Результаты расчетов в работах [336, 1851a] во всем интервале температур удовлетворительно согласуются с величинами, вычисленными в настоящем Справочнике. Значения энтропии  $N^+$ , приведенные в работе Мартинека [2792], расходятся со значениями, приведенными в табл. 92 (II), на  $0,15\text{--}0,30$  кал/г-атом·град в интервале  $10\,000\text{--}20\,000^\circ\text{K}$ . Эти расхождения, по-видимому, объясняются ошибкой в расчете [2792], поскольку контрольный расчет термодинамических функций, выполненный по уровням энергии  $N^+$ , принятым Мартинеком [2792], приводит к хорошему согласию с данными, полученными в настоящем Справочнике.

$N_2$ . Термодинамические функции двухатомного азота  $N_2$ , приведенные в табл. 93 (II), были вычислены по уравнениям (II.34) — (II.35) в интервале температур  $293,15\text{--}20\,000^\circ\text{K}$ . Значения  $\ln Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial \ln Q_{\text{вн}}}{\partial T}$  в этих уравнениях находились по соотношениям (II.131) — (II.132), в которых значения  $\ln \Sigma'$  и  $T \frac{\partial \ln \Sigma'}{\partial T}$  были вычислены на быстродействующей электронной счетной машине непосредственным суммированием по колебательным и вращательным уровням состояний  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$ . Значения энергии уровней задавались

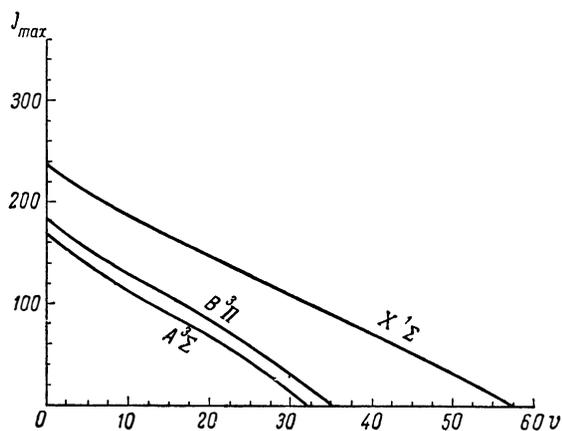


Рис. 12. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для электронных состояний  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$  молекулы  $N_2$ .

соответствующими уравнениями со значениями молекулярных постоянных  $N_2$  в этих состояниях, приведенными в табл. 92. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для каждого состояния представлена на рис. 12. Мультиплетность состояний  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$  учитывалась статистическими весами 3 и 6 соответственно в выражениях для статистической суммы по состояниям, хотя данные, приведенные в табл. 92, позволяют выполнить более точный расчет на основании соответствующих постоянных мультиплетного расщепления. Это упрощение вносит пренебрежимо малую ошибку, ввиду того что состояния  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$  имеют высокие энергии возбуждения.

Вклад остальных возбужденных состояний  $N_2$  ( $^3\Delta_u$ ,  $Y^3\Sigma_u^-$ ,  $a'^1\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $\omega^1\Delta_u$  и  $C^3\Pi_u$ ) учитывался при расчете термодинамических функций вторыми слагаемыми в уравнениях (II.131) — (II.132), где  $\delta$  и  $T \frac{\partial \delta}{\partial T}$  вычислялись по уравнениям (II.125) и (II.134) на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 92. Поскольку колебательные и вращательные постоянные  $N_2$  в состоянии  $^3\Delta_u$  неизвестны, величина  $\frac{1-z_X}{1-z_i} \cdot \frac{B_0^X}{B_0^i}$  для этого состояния была принята равной единице. Аналогичное приближение сделано для состояния  $C^3\Pi_u$ , так как энергия возбуждения этого состояния велика и соответствующий вклад в величину  $\delta$  настолько мал, что разница молекулярных постоянных  $N_2$  в основном и возбужденном состояниях не имеет существенного значения. Состояние  $^5\Sigma_g^+$  в расчете термодинамических функций не учитывалось, так как известно (см. стр. 353), что это состояние имеет очень плоскую потенциальную кривую и, следовательно, дает пренебрежимо малый вклад в статистическую сумму по состояниям. В расчете учитывались электронные состояния  $N_2$ , энергии возбуждения которых не превышают  $90\,000\text{ см}^{-1}$ . Это ограничение не вносит существенных погрешностей до температур порядка  $15\,000^\circ\text{K}$ ; при более высоких температурах ошибка становится заметной и составляет приблизительно  $0,2$  кал/моль·град

в значении  $S_{20\,000}^\circ$ . Однако включение в расчет электронных состояний с энергиями возбуждения выше  $90\,000\text{ см}^{-1}$  было признано нецелесообразным из-за неопределенности в значениях статистических весов этих состояний.

При вычислении поступательных составляющих  $\Phi_{\text{пост}}^*$  и  $S_{\text{пост}}^\circ$  по уравнениям (II. 8) и (II. 9) принималось  $A_\Phi = 1,2736$  и  $A_S = 6,2418\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Точность исходных молекулярных постоянных  $N_2$  позволяет предполагать, что общая погрешность в термодинамических функциях при  $T \leq 10\,000\text{—}12\,000^\circ\text{ К}$  обусловлена главным образом неточностью основных физических постоянных и не превышает  $\pm 0,005\text{—}0,01\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . При более высоких температурах ошибки в определении количества и энергии колебательных и вращательных уровней различных состояний, пренебрежение электронными состояниями с высокими энергиями возбуждения, а также погрешности оценки величины энергии возбуждения состояния  $^3\Delta_u$  (см. стр. 353) увеличивают погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  приблизительно до  $\pm 0,1\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $20\,000^\circ\text{ К}$ .

Термодинамические функции  $N_2$  ранее вычислялись неоднократно. Почти во всех справочниках [3680, 2142, 3426, 3507] приняты за основу таблицы, составленные Уагманом и др. [4122] для температур до  $5000^\circ\text{ К}$ . Эти таблицы были получены в результате пересчета к новым значениям основных физических постоянных термодинамических функций  $N_2$ , вычисленных Джонстоном и Дейвисом [2274] и Джоком и Клейтоном [1713] методом непосредственного суммирования. Расхождения между данными, приведенными в табл. 93 (II) и в указанных справочниках, несущественны, за исключением значений энтропии при температурах порядка  $4000^\circ\text{ К}$  и выше. В этой области, очевидно, сказывается учет ограничения уровней и введение второй и третьей постоянных ангармоничности в принятом в настоящем Справочнике уравнении для  $G_0(v)$  состояния  $X^1\Sigma_g^+$ . Несмотря на это, расхождения остаются небольшими и не превышают  $0,009\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Расчет термодинамических функций  $N_2$  по методу Касселя (см. стр. 88) был выполнен Гоффом и Грэтчем [1786] до  $2800^\circ\text{ К}$  и доведен до  $5000^\circ\text{ К}$  Хилзенратом и др. [2076]. При всех температурах данные табл. 93 (II) отличаются от результатов расчетов Гоффа и Грэтча [1786] и Хилзенрата и др. [2076] приблизительно на  $0,008\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  главным образом из-за различия принятых значений вращательных постоянных.

В книге Вукаловича и др. [137] приведена таблица термодинамических функций  $N_2$  в интервале  $0\text{—}3000^\circ\text{ С}$ , вычисленных по методу, разработанному авторами [137]. Расхождения этих данных с данными настоящего Справочника (для энтропии) составляют величину порядка  $1\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  во всем интервале температур, что, без сомнения, свидетельствует об ошибках в расчете [137].

За последние годы в литературе появилось несколько расчетов термодинамических функций  $N_2$  для температур выше  $6000^\circ\text{ К}$ . Дёринг [1363] вычислил функции  $N_2$  до  $20\,000^\circ\text{ К}$  по методу, аналогичному методу Касселя, приняв при этом во внимание четыре возбужденных электронных состояния. Молекулярные постоянные, использованные Дёрингом [1363], уже устарели, и расхождения данных таблицы 93 (II) со значениями, вычисленными Дёрингом при  $T \leq 15\,000^\circ\text{ К}$ , составляют около  $0,03\text{—}0,04\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . При более высоких температурах расхождения резко увеличиваются и достигают  $1,45\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $S_{20\,000}^\circ$ . Такие значительные расхождения можно объяснить главным образом тем, что в работе Дёринга [1363] ограничение суммирования по  $v$  и  $J$  не производилось.

Фиккетт и Кауан [1556] вычислили приближенным методом (см. стр. 176) термодинамические функции  $N_2$  до  $12\,000^\circ\text{ К}$ . Максимальное расхождение результатов расчета [1556] и расчета по методу непосредственного суммирования составляет  $0,025\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $S_T^\circ$  при  $12\,000^\circ\text{ К}$ .

Предводителев, Ступоченко, Самуйлов и др. [336] вычислили термодинамические функции  $N_2$  до  $20\,000^\circ\text{ К}$  (см. стр. 176). Сравнение значений энтропии, вычисленных в работе [336], с данными, приведенными в табл. 93 (II), показывает, что при  $20\,000^\circ\text{ К}$  расхождений практически нет; при более низких температурах расхождения увеличиваются (например, при  $12\,000^\circ\text{ К}$  они составляют  $0,3\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ ).

Беккетт и Хар [714] вычислили термодинамические функции  $N_2$  до  $25\,000^\circ\text{ К}$ . При температурах выше  $10\,000^\circ$  расхождения результатов расчета для настоящего Справочника и рас-

чета Беккетта и Хара быстро увеличиваются и достигают величин порядка  $1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $S_{20000}^{\circ}$ , что обусловлено недостаточной точностью метода, использованного Беккеттом и Харом (см. стр. 177).

Мартинек [2792], используя данные Фаста [1532] по расчету статистической суммы по внутримолекулярным состояниям  $N_2$ , вычислил термодинамические функции азота в интервале  $1000\text{—}12\,000^{\circ} \text{ К}$ . Расхождения результатов расчетов [2792] и настоящего Справочника в указанном интервале температур не превышают  $0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Эти расхождения обусловлены приближенным характером расчета Фаста [1532], в котором был использован метод Майера и Гепперт-Майер (см. стр. 90).

В первом издании Справочника [420] термодинамические функции  $N_2$  были вычислены до  $6000^{\circ} \text{ К}$  по методу Гордона и Барнес на основании постоянных, несколько отличающихся от принятых в настоящем издании, что приводит к расхождению в среднем на  $0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

$N_2^+$ . Термодинамические функции положительного иона двухатомного азота  $N_2^+$ , приведенные в таблице 94 (II), были вычислены по уравнениям (II.34) — (II.35) в интервале температур  $298,15\text{—}20\,000^{\circ} \text{ К}$ . Величины  $\ln Q_{\text{вн}}$  и  $T \frac{\partial \ln Q_{\text{вн}}}{\partial T}$  в этих уравнениях находились по соотношениям (II.131)—(II.132), в которых значения  $\ln \Sigma'$  и  $T \frac{\partial \ln \Sigma'}{\partial T}$  были вычислены на быстродействующей электронной счетной машине непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии состояний  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $A^2\Pi_u$  и  $B^2\Sigma_u^+$ . Значения энергии колебательных уровней состояния  $X^2\Sigma_g^+$  определялись (см. стр. 354) двумя уравнениями для значений  $v = 0\text{—}21$  и  $22\text{—}68$ . Значения энергии вращательных уровней этого состояния, а также колебательных и вращательных уровней состояния  $A^2\Pi_u$  задавались соответствующими уравнениями с постоянными, приведенными в табл. 94. При вычислении

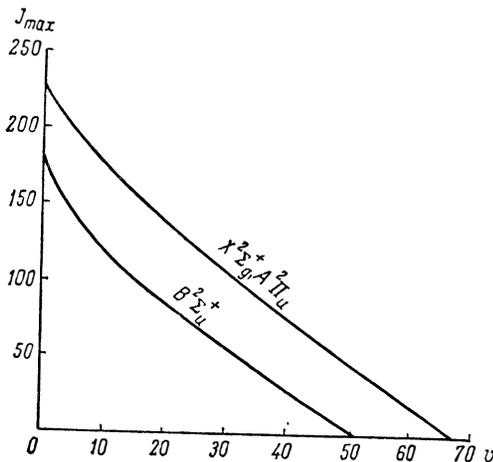


Рис. 13. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для электронных состояний  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $A^2\Pi_u$  и  $B^2\Sigma_u^+$  молекулы  $N_2^+$

$Q_{\text{кол.вр}}$  и  $T \frac{\partial Q_{\text{кол.вр}}}{\partial T}$  для состояния  $B^2\Sigma_u^+$  в расчет вводились непосредственно значения  $G_0(v)$  и  $B_v$ , приведенные в табл. 93. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для состояний  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $A^2\Pi_u$  и  $B^2\Sigma_u^+$  представлена на рис. 13. Мультиплетность всех трех состояний учитывалась введением в выражение для статистической суммы по состояниям статистических весов 2, 4 и 2 соответственно. Более точный учет мультиплетного расщепления состояний  $X^2\Sigma_g^+$  и  $B^2\Sigma_u^+$  нельзя выполнить из-за отсутствия данных о величине соответствующих постоянных, однако это не сказывается на точности расчета. В случае состояния  $A^2\Pi_u$  использо-

вание уравнений (I.25) для энергии вращательных уровней нецелесообразно, поскольку соответствующая поправка в значениях функций  $N_2^+$  пренебрежимо мала. Состояние  $C^2\Sigma_u^+$ , имеющее энергию возбуждения свыше  $64\,000 \text{ см}^{-1}$ , учитывалось в расчете, пренебрегая различием колебательных и вращательных постоянных в состояниях  $X^2\Sigma_g^+$  и  $C^2\Sigma_u^+$ .

При вычислении поступательных составляющих  $\Phi_{\text{пост}}^*$  и  $S_{\text{пост}}^*$  по уравнениям (II.8) и (II.9) принималось так же, как для  $N_2$ :  $A_{\Phi} = 1,2736$  и  $A_S = 6,2418 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Вычисленные таким образом термодинамические функции  $N_2^+$  при температурах ниже

<sup>1</sup> В связи с этим уточнения молекулярных постоянных состояния  $C^2\Sigma_u^+$ , сделанные Карроллом [1064] (см. примечание на стр. 356), не существенны для расчета термодинамических функций  $N_2^+$ .

10 000—12 000° К имеют погрешность, не превышающую  $\pm 0,01$  кал/моль·град, что обусловлено в основном неточностью основных физических постоянных. При более высоких температурах погрешность функций растет и составляет приблизительно  $\pm 0,1—0,2$  кал/моль·град при 20 000° К. Это обусловлено главным образом тем, что молекула  $N_2^+$  (по аналогии с изоэлектронной молекулой CN) может иметь ряд возбужденных электронных состояний с энергиями возбуждения около  $60\,000\text{ см}^{-1}$ . Эти состояния не учитываются в расчете термодинамических функций из-за отсутствия соответствующих молекулярных постоянных.

Расчет термодинамических функций  $N_2^+$  до 25 000° К был выполнен Беккетом и Харом [714] (см. стр. 177). Результаты расчета [714] удовлетворительно согласуются с данными настоящего Справочника до 10 000° К; при более высоких температурах расхождения увеличиваются и достигают  $0,7$  кал/моль·град в значении  $S_{20000}^\circ$ .

Сравнение результатов расчета термодинамических функций  $N_2^+$ , приведенных в табл. 94 (II), с данными, полученными Предводителевым, Ступоченко, Самуйловым и др. [336], показывает, что расхождения становятся заметными только выше 10 000° К и достигают  $0,25$  кал/моль·град в значении  $S_{20000}^\circ$ .

**NO.** Термодинамические функции окиси азота NO, приведенные в табл. 96 (II), были вычислены по уравнениям (II.120) — (II.121) в интервале температур 293,15—20 000° К на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 97. Расчет  $\ln Q_{\text{кол. вр.}}$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} Q_{\text{кол. вр.}}$  для основного состояния  $X^2\Pi_r$  был выполнен на быстродействующей электронной счетной машине непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии до  $v_{\text{max}} = 47$  и значений  $J_{\text{max}}$ , вычисленных для каждого колебательного состояния по методике, изложенной на стр. 47. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  представлена на рис. 14. Значения энергии вращательных уровней вычислялись по уравнению (I.25). Значения  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  для всех шести возбужденных электронных состояний NO ( $A^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Pi_r$ ,  $C^2\Pi_r$ ,  $D^2\Sigma^+$ ,  $B'^2\Delta_i$  и  $E^2\Sigma^+$ ), имеющих энергии возбуждения от  $40\,000$  до  $60\,000\text{ см}^{-1}$ , вычислялись по уравнениям (II.126) — (II.127). Величины  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  дают заметный вклад в значения термодинамических функций при температурах выше  $6000^\circ\text{ К}$ . При вычислении поступательных составляющих  $\Phi_{\text{пост}}^*$  и  $S_{\text{пост}}^\circ$  по уравнениям (II.8) — (II.9) принималось  $A_\Phi = 2,8559$  и  $A_S = 7,8241$  кал/моль·град.

Погрешность вычисленных таким образом термодинамических функций NO при температурах, не превышающих  $6000—8000^\circ\text{ К}$ , составляет приблизительно  $0,005—0,01$  кал/моль·град и обусловлена в основном неточностью основных физических постоянных. При более высоких температурах погрешность увеличивается и может достигать  $\pm 0,1—0,2$  кал/моль·град в значении  $\Phi_7^*$  при  $20\,000^\circ\text{ К}$ . Это объясняется приближенным характером учета возбужденных электронных состояний, а также тем, что при высоких температурах становится более заметной неточность экстраполяции верхних колебательных и вращательных уровней основного состояния.

Впервые таблица термодинамических функций NO в широком интервале температур (до  $5000^\circ\text{ К}$ ) была составлена Джонстоном и Чапманом [2272] в 1933 г. методом непосредственного суммирования по уровням колебательной и вращательной энергии. Позже эта таблица без изменений была воспроизведена Цейзе [4384]. Кроме того, в ряде справочников [2142, 3426, 3680, 3507] до последнего времени приводится практически одна и та же таблица термодинамических функций NO до  $5000^\circ\text{ К}$  (до  $6000^\circ\text{ К}$  в [2142]) со ссылкой на неопубликованные расчеты Бюро стандартов США.

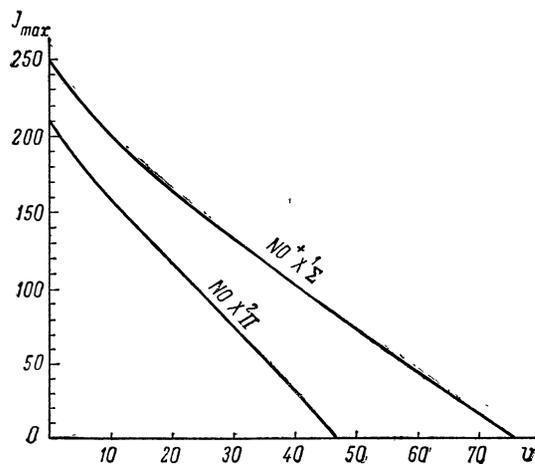


Рис. 14. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  для электронного состояния  $X^2\Pi_r$  молекулы NO и  $X^2\Sigma^+$  молекулы  $NO^+$

Расхождения между результатами этих расчетов и данными табл. 96 (II) невелики при низких температурах (несколько тысячных  $\text{кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $298,15^\circ\text{К}$ ). С ростом температуры эти расхождения увеличиваются, достигая величин порядка  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении энтропии при  $5000\text{—}6000^\circ\text{К}$ .

Поскольку в работе Джонстона и Чапмана [2272] приведены подробные сведения об исходных постоянных и методе расчета, имеется возможность выяснить причины указанных расхождений. Основным источником их является различие принятых в расчетах значений основных физических постоянных, а также молекулярных постоянных. Поправки на различие физических постоянных были вычислены по методу, примененному в работе Уагмана и др. [4122]. Поправки на различие молекулярных постоянных обусловлены прежде всего неточ-

Таблица 109

Значения (в  $\text{кал/моль}\cdot\text{град}$ )  $\Phi_T^*$  окиси азота NO

| $T^\circ, \text{К}$ | По Джонстону и Чапману [2272] | По Джонстону и Чапману [2272] (пересчет) | Из табл. 96(II) |
|---------------------|-------------------------------|--|-----------------|
| 298,15              | 42,985                        | 42,973                                   | 42,977          |
| 1000                | 51,878                        | 51,854                                   | 51,857          |
| 3000                | 60,567                        | 60,540                                   | 60,528          |
| 5000                | 64,888                        | 64,861                                   | 64,836          |

ностью вращательных постоянных основного состояния NO, определенных Дженкинсом, Бартоном и Малликемом [2232] и принятых в расчете Джонстона и Чапмана. Это приводит к изменению на  $0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T$ , независящему от температуры. Кроме того, принятое Джонстоном и Чапманом значение  $F_{3/2}(0, \frac{3}{2}) - F_{1/2}(0, \frac{1}{2}) = 129,55 \text{ см}^{-1}$  было уточнено в последующих измерениях; в настоящем Справочнике оно принято равным  $125,07 \text{ см}^{-1}$ . Это расхождение вносит в расчет Джонстона и Чапмана поправку, существенную главным образом при низких температурах (около  $0,015 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $298,15^\circ\text{К}$ ).

Результаты пересчета данных Джонстона и Чапмана и сравнение с данными настоящего Справочника сведены в табл. 109. Из данных, приведенных в этой таблице, видно, что пересчет при температурах менее  $3000^\circ\text{К}$  приводит к удовлетворительному совпадению результатов расчетов. При более высоких температурах расхождения снова начинают расти, что, по-видимому, объясняется неточностью вращательных постоянных, принятых в работе Джонстона и Чапмана. Пределы суммирования по  $J$ , по-видимому, мало влияют на результаты вычислений в области рассматриваемых температур, хотя возможно, что это также является источником ошибок в работе [2272].

Значения термодинамических функций NO в интервале  $0\text{—}3000^\circ\text{С}$ , приведенные в книге Вукаловича и др. [137], удовлетворительно (в пределах  $0,03 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  для энтропии) согласуются с данными, приведенными в табл. 96 (II).

В первом издании Справочника термодинамические функции NO были вычислены по табличному методу Гордона и Барнес. Расхождения результатов расчетов в первом и настоящем изданиях Справочника систематически растут с температурой и достигают  $0,044 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $\Phi_T^*$  и  $0,076 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $S_T^\circ$  при  $6000^\circ\text{К}$ . Эти расхождения объясняются главным образом различием исходных молекулярных постоянных, а также введением ограничений по  $J$  в расчете для настоящего издания.

Ряд расчетов термодинамических функций NO был выполнен для высоких температур. Фиккетт и Кауан [1556] вычислили приближенным методом (см. стр. 176) термодинамические функции NO до  $12000^\circ\text{К}$ . Максимальное расхождение с результатами, приведенными в табл. 96 (II), составляет  $0,28 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $S_{12000}^\circ$ . В расчете Предводителяева Ступоченко, Самуйлова и др. [336] до  $20\ 000^\circ\text{К}$  для NO были получены значения функций, максимальное расхождение которых с данными настоящего Справочника достигает  $0,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $20\ 000^\circ\text{К}$ . Термодинамические функции NO, вычисленные Беккеттом и Харом [714], плохо согласуются со значениями, приведенными в табл. 96 (II). При температурах свыше  $1000^\circ\text{К}$  расхождения быстро растут и достигают величины порядка  $1,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $S_{20000}^\circ$ .

**NO<sup>+</sup>.** Термодинамические функции положительного иона окиси азота NO<sup>+</sup>, приведенные в табл. 97 (II), были вычислены по уравнениям (II.120) — (II.121) в интервале температур

298,15—20000° К на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 98. Расчет  $\ln Q_{\text{кол. в.р.}}$  и  $T \frac{\partial \ln Q_{\text{кол. в.р.}}}{\partial T}$  для основного состояния  $X^1\Sigma^+$  был произведен на быстродействующей электронной счетной машине непосредственным суммированием по уровням колебательной и вращательной энергии, которые задавались соответствующими уравнениями, до  $v_{\text{max}} = 77$  и значений  $J_{\text{max}}$ , вычисленных для каждого колебательного состояния по методике, изложенной на стр. 47. Зависимость  $J_{\text{max}}$  от  $v$  представлена на рис. 14. Значения  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  для возбужденных электронных состояний  $\text{NO}^+$  ( $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ ,  $d^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$  и  $e^3\Sigma^-$ ) вычислялись по наиболее простому методу (уравнения (II.120) и (II.121)), поскольку молекулярные постоянные всех этих состояний, за исключением состояния  $A^1\Pi$ , найдены при помощи оценок и имеют значительные погрешности. При вычислении поступательных составляющих по уравнениям (II.8) — (II.9) принималось, так же как для  $\text{NO}$ ,  $A_{\Phi} = 2,8559$  и  $A_S = 7,8241$  кал/моль·град.

При температурах ниже 6000—8000° К погрешность вычисленных таким образом термодинамических функций обусловлена неточностью постоянных  $\text{NO}^+$  в основном состоянии, а также основных физических постоянных и составляет приблизительно  $\pm 0,01$  кал/моль·град. При более высоких температурах основным источником погрешностей являются ошибки в значениях энергий возбуждения состояний  $a^3\Pi$ ,  $a'^3\Sigma^+$ ,  $d^3\Pi$  и  $e^3\Sigma^-$ . Суммарная погрешность в значении  $\Phi_{20000}^*$  составляет величину порядка  $\pm 0,2$  кал/моль·град.

Термодинамические функции  $\text{NO}^+$  были вычислены Беккеттом и Харом [714] до 25 000° К. Результаты расчета [714] до 10 000° К удовлетворительно согласуются с данными настоящего Справочника. При более высоких температурах расхождения быстро увеличиваются и достигают примерно 2 кал/моль·град в значении  $S_{20000}^{\circ}$ , что объясняется главным образом пренебрежением в расчете [714] триплетными возбужденными состояниями  $\text{NO}^+$ .

Результаты расчета термодинамических функций  $\text{NO}^+$ , выполненного Предводителевым Ступоченко, Самуйловым и др. [336], также значительно отличаются от данных настоящего Справочника (максимальное расхождение 2 кал/моль·град в значении  $S_{20000}^{\circ}$ ). Это объясняется, по-видимому, большой неточностью оценок молекулярных постоянных  $\text{NO}^+$  в работе [336].

**НН.** Термодинамические функции имила НН, приведенные в табл. 100 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) — (II.162) в интервале температур 293,15—6000° К на основании принятых в настоящем Справочнике значений молекулярных постоянных НН (см. табл. 99). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial T}$  в этих уравнениях вычислялись по табличному методу Гордона и Барнес (соотношения (II.137) — (II.138)) без учета поправок на ограничение суммирования по  $J$ ; значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial \ln \Delta_M}{\partial T}$  были приняты равными нулю, и мультиплетность основного состояния  $X^3\Sigma^-$  молекулы НН учитывалась дополнительным слагаемым  $R \ln 3$  в значениях  $C_{\Phi}$  и  $C_S$ . Следует ожидать, что погрешность, вносимая таким приближением, несущественна. В табл. 110 приведены значения  $C_{\Phi}$  и  $C_S$ , вычисленные по уравнениям (II.163) — (II.164),  $\theta$  и  $x$ , необходимые для расчета составляющих гармонического и ангармонического осцилляторов, а также коэффициентов в уравнениях (II.137) — (II.138).

Значения  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  для возбужденных состояний  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Pi$  и  $A^3\Pi$  молекулы НН были вычислены по самому приближенному методу (уравнения (II.120) — (II.121)), несмотря на то что энергии возбуждения этих состояний, в особенности  $a^1\Delta$ , сравнительно невелики. Однако более точный учет возбужденных электронных состояний нецелесообразен из-за большой погрешности в принятом значении  $T_e$  для состояния  $a^1\Delta$  (и, следовательно, для  $b^1\Pi$ ). Эта погрешность может вносить ошибку до 0,01 кал/моль·град в значение  $\Phi_{3000}^*$ , что составляет примерно половину вклада всех электронных состояний при этой температуре. Состояние  $c^1\Pi$  не учитывалось в расчете, поскольку его вклад в термодинамические функции НН до 6000° К пренебрежимо мал.

Можно ожидать, что приведенные в табл. 99 колебательные постоянные неточно описывают уровни энергии основного состояния молекулы НН в области диссоциационного предела, поскольку принятое значение энергии диссоциации НН приблизительно на 250 см<sup>-1</sup> меньше значения, полученного линейной экстраполяцией. Соответствующая погрешность

Значения постоянных для расчета термодинамических функций NH, NS и NF

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{a_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^8}{T}$ | $\frac{f_0 \cdot 10^{10}}{T^2}$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | град <sup>-2</sup>              | кал/моль·град |         |
| NH       | 4699,088 | 24,036         | 3,9055               | 17,35                | 0,04257            | 8,707                      | -0,8256                         | -3,2966       | 3,6589  |
| NS       | 1754,029 | 6,1521         | 0,7941               | 0,65                 | 0,902136           | 2,927                      | —                               | 5,3073        | 12,2628 |
| NF       | 1438,79  | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | —                               | 4,4712        | 11,4267 |

в значении  $\Phi_{6000}^*$  достигает 0,04 кал/моль·град. Учет поправок на ограничение верхнего предела суммирования по  $J$  дает величину, не превышающую 0,005 кал/моль·град в значении  $\Phi_{6000}^*$ .

Принимая во внимание упомянутые приближения, а также неточность в значениях исходных постоянных, погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298, 15; 3000 и 6000° К составляет  $\pm 0,02$ ;  $\pm 0,05$  и  $\pm 0,1$  кал/моль·град соответственно.

Ранее термодинамические функции NH в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор вычисляли Уорд и Хасси [4149] в интервале температур 2000—5000° К. Расхождение между результатами расчета [4149] и данными, приведенными в табл. 10(II), достигает 0,85 кал/моль·град в значении  $S_{5000}^\circ$ , что объясняется приближенным характером расчета [4149].

Приведенная в настоящем Справочнике таблица термодинамических функций NH идентична с приведенной в первом издании Справочника.

NS. Термодинамические функции моонитрида серы NS, приведенные в табл. 109 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) — (II.162) в интервале температур 293,15—6000° К на основании принятых в настоящем Справочнике значений молекулярных постоянных NS (см. табл. 99). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial T}$  в этих уравнениях вычислялись по табличному методу Гордона и Барнес (соотношения (II.137) — (II.138)) без учета поправок на ограничение суммирования по  $J$ , а значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial \ln \Delta_M}{\partial T}$  — по соотношениям (II.151) — (II.152), поскольку молекула NS имеет основное состояние  ${}^2\Pi_r$ , тип связи в котором относится к случаю Гунда  $a \left( \frac{A}{B} \approx 290 \right)$ . В табл. 110 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ , вычисленные по уравнениям (II.163) — (II.164),  $\theta$  и  $x$ , необходимые для расчета составляющих гармонического и ангармонического осцилляторов, а также коэффициенты в уравнениях (II.137) — (II.138).

Возбужденные электронные состояния NS не учитывались в расчете, т. е. величины  $\Delta \Phi_{эл}^*$  и  $\Delta S_{эл}$  принимались равными нулю. Соответствующая ошибка пренебрежимо мала и не превышает 0,002 кал/моль·град в значении  $S_{6000}^\circ$ .

Погрешности в значениях вычисленных таким образом термодинамических функций NS определяются в основном точностью описания принятыми молекулярными постоянными верхних колебательных и вращательных уровней энергии. В частности, энергия диссоциации NS, вычисленная линейной экстраполяцией колебательных уровней основного состояния, на 8700  $см^{-1}$  больше принятого в настоящем Справочнике значения  $D_0(NS)$ . Однако ввиду того, что энергия диссоциации NS относительно велика (более 40 000  $см^{-1}$ ), соответствующие погрешности не превышают 0,02 кал/моль·град в значении  $\Phi_{6000}^*$ . Общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К составляет  $\pm 0,005$ ;  $\pm 0,01$  и  $\pm 0,03$  кал/моль·град.

Приведенная в настоящем Справочнике таблица термодинамических функций NS полностью совпадает с таблицей, приведенной в первом издании. Другие расчеты термодинамических функций NS в литературе не известны.

**NF.** Термодинамические функции однофтористого азота, приведенные в табл. 105 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) — (II.162) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений  $\omega_e$  и  $B_0$ , приведенных в табл. 99. Расчет проводился в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, и поэтому значения  $\ln \Sigma$  и  $\ln \Delta_M$  в этих уравнениях были приняты равными нулю. Для учета мультиплетности основного состояния  $X^3\Sigma^-$  при расчете  $C_\Phi$  и  $C_S$  по уравнениям (II.163) — (II.164) было принято  $\rho_M = 3$ . В табл. 110 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ , а также значение  $\theta$  для NF.

Ввиду того что расчет термодинамических функций NF проводился по оцененным значениям молекулярных постоянных, точность вычисленных функций невелика, и только из-за возможных ошибок в исходных постоянных погрешность в величине  $\Phi_{3000}^*$  составляет около  $\pm 0,3$  кал/моль·град. Поскольку расчет проводился без учета ангармоничности колебаний, центробежного растяжения при вращении и других эффектов, общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К составляет приблизительно  $\pm 0,1$ ,  $\pm 0,5$  и  $\pm 1,0$  кал/моль·град соответственно.

Ранее термодинамические функции NF были рассчитаны в первом издании Справочника. Расхождение около 0,35 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  между данными настоящего и первого изданий обусловлено различием принятых значений  $B_0$ . Другие расчеты термодинамических функций NF в литературе не известны.

**N<sub>3</sub>.** Термодинамические функции трехатомного азота N<sub>3</sub>, приведенные в табл. 95 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) — (II.242) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных N<sub>3</sub>, принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 100). Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор без учета возбужденных электронных состояний, и поэтому часть членов в уравнениях (II.241) и (II.242) была принята равной нулю. В табл. 111 для N<sub>3</sub> приведены значения  $\theta_n$ , соответствующие принятым значениям основных частот этой молекулы, а также значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ , вычисленные по уравнениям (II.245) — (II.246). Поскольку основное электронное состояние N<sub>3</sub> относится к типу <sup>2</sup>Π, при расчете  $C_\Phi$  и  $C_S$  принималось  $\rho_M = 4$ .

Погрешность в значении  $\Phi_{3000}^*$ , обусловленная неточностью исходных постоянных, составляет примерно 0,7 кал/моль·град. Общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К, обусловленная приближенным характером расчета и неточностью исходных постоянных, достигает  $\pm 0,1$ ;  $\pm 1,5$  и  $\pm 2,0$  кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции N<sub>3</sub> в литературе публикуются впервые.

**NH<sub>2</sub>, HNO.** Термодинамические функции амина NH<sub>2</sub> и оксидимила HNO, приведенные в табл. 101 (II) и 104 (II) соответственно, были вычислены по уравнениям (II.243) — (II.244) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных NH<sub>2</sub> и HNO, принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 103). Расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, и поэтому часть членов в уравнениях (II.243) — (II.244) была принята равной нулю. В табл. 111 для NH<sub>2</sub> и HNO приведены значения  $\theta_n$ , соответствующие принятым значениям основных частот рассматриваемых молекул, а также значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , вычисленные по уравнениям (II.247) — (II.248). При расчете  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для NH<sub>2</sub> принималось  $\rho_M = 2$ , поскольку основное электронное состояние этой молекулы является дублетным. Для HNO  $\rho_M = 1$ . Значения  $\Delta\Phi_{эл}^*$  и  $\Delta S_{эл}$  для обоих газов вычислялись на основании уравнений (II.120) — (II.121), т. е. пренебрегая различием значений колебательных и вращательных постоянных основного и возбужденного состояний. Учитывая приближенный характер расчета термодинамических функций, такое пренебрежение можно считать оправданным.

Общая погрешность вычисленных таким образом значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298,15; 3000 и 6000° К составляет для NH<sub>2</sub>  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,8$  и  $\pm 1,5$  кал/моль·град и для HNO  $\pm 0,01$ ;  $\pm 0,5$  и  $\pm 1,2$  кал/моль·град соответственно. Эти погрешности обусловлены главным образом приближенным характером расчетов, а в случае NH<sub>2</sub>, кроме того, неточностью значений основных частот.

Другие расчеты термодинамических функций NH<sub>2</sub> и HNO в литературе не известны.

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $N_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_2$ ,  $HNO$ ,  $NF_2$ ,  $NF_3$  и  $FNO$ 

| Вещество | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $C'_\Phi$           | $C'_S$               |
|----------|------------|------------|------------|------------|---------------------|----------------------|
|          | град       |            |            |            | кал/моль·град       |                      |
| $N_3$    | 2014,31    | 1060,39    | 3093,40    | —          | 6,0790 <sup>а</sup> | 13,0345 <sup>б</sup> |
| $NO_2^B$ | 1925,96    | 1079,96    | 2373,72    | —          | 3,8328              | 11,7819              |
| $N_2O^Г$ | 1852,18    | 846,872    | 3242,96    | —          | 5,0036 <sup>а</sup> | 11,9591 <sup>б</sup> |
| $NH_2$   | 4863,11    | 2014,31    | 4949,44    | —          | -6,7368             | 1,2123               |
| $HNO$    | 4963,83    | 2258,90    | 1597,06    | —          | -0,4994             | 7,4497               |
| $NF_2$   | 1481,95    | 762,559    | 1395,63    | —          | 5,7792              | 13,7283              |
| $NF_3$   | 1483,39    | 923,703    | 1304,98    | 715,078    | 6,9687              | 14,9178              |
| $FNO$    | 2653,17    | 1101,90    | 749,610    | —          | 5,1874              | 13,1365              |

<sup>а</sup> Приведено значение  $C_\Phi$ .<sup>б</sup>  $X_1=5,3116 \cdot 10^{-3}$ ,  $X_2=9,8078 \cdot 10^{-3}$ ,  $X_3=9,6492 \cdot 10^{-3}$ .<sup>в</sup> Приведено значение  $C_S$ .<sup>г</sup>  $X_1=4,0472 \cdot 10^{-3}$ ,  $X_2=0,28882 \cdot 10^{-3}$ ,  $X_3=6,6994 \cdot 10^{-3}$ .

$NF_2$  и  $FNO$ . Термодинамические функции двухфтористого азота  $NF_2$  и оксид-фторида азота  $FNO$ , приведенные в табл. 106 (II) и 108 (II) соответственно, были вычислены по уравнениям (II.243)—(II.244) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных  $NF_2$  и  $FNO$ , принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 103 и 104). Расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор без учета возбужденных электронных состояний, и поэтому часть членов в уравнениях (II.243) — (II.244) была принята равной нулю. В табл. 111 для  $NF_2$  и  $FNO$  приведены значения  $\theta_n$ , соответствующие принятым значениям основных частот рассматриваемых молекул, а также значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , вычисленные по уравнениям (II.251)—(II.252). При расчете  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для  $NF_2$  принималось  $\rho_M = 2$ , поскольку основное электронное состояние этой молекулы является дублетным.

Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298,15; 3000 и 6000° К составляет для  $NF_2 \pm 0,2$ ;  $\pm 1,4$  и  $\pm 2,0$  кал/моль·град и для  $FNO \pm 0,01$ ;  $\pm 0,7$  и  $\pm 1,2$  кал/моль·град соответственно. Эти погрешности обусловлены приближенным характером расчетов; в случае  $NF_2$ , кроме того, сказывается неточность значений молекулярных постоянных, а в случае  $FNO$  — неучет электронного состояния, которое экспериментально не наблюдалось, но по аналогии с  $HNO$  должно иметь небольшую энергию возбуждения.

Термодинамические функции  $FNO$  ранее вычислялись Стивенсоном и Джонсом [3846] до 1500° К по тем же молекулярным постоянным, которые приняты в настоящем Справочнике. Незначительное расхождение результатов расчетов (около 0,03 кал/моль·град), независящее от температуры, можно объяснить тем, что авторы [3846] использовали несколько устаревшие значения основных физических постоянных.

Термодинамические функции  $NF_2$  публикуются в литературе впервые.

$NF_3$ . Термодинамические функции трехфтористого азота  $NF_3$ , приведенные в табл. 107 (II), были вычислены по уравнениям (II.243)—(II.244) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных  $NF_3$ , принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 107). Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор без учета возбужденных электронных состояний, и поэтому часть членов в уравнениях (II.243)—(II.244) была принята равной нулю. В табл. 111 для  $NF_3$  приведены значения  $\theta_n$ , соответствующие принятым значениям основных частот этой молекулы, а также значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , вычисленные по уравнениям (II.247) — (II.248).

Общая погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций  $\text{NF}_3$  обусловлена главным образом приближенным характером расчета. Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  при температурах 298,15; 3000 и 6000° К составляют  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,5$  и  $\pm 1,5$  *кал/моль·град* соответственно.

Термодинамические функции  $\text{NF}_3$  до 1500° К вычислялись ранее Вильсоном и Поло [4297]; результаты этого расчета практически совпадают с данными, приведенными в табл. 107 (II).

$\text{NO}_2$ . Термодинамические функции двуокиси азота  $\text{NO}_2$ , приведенные в табл. 98 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) — (II.244) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных  $\text{NO}_2$ , принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 101). Значения  $R \ln \Sigma$  и  $R \left( \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma \right)$  в этих уравнениях вычислялись на основании табличного метода Гордона (соотношения (II.185) — (II.186)), однако все постоянные взаимодействия вращения и колебаний в расчете были приняты равными нулю, несмотря на то что часть этих постоянных определена экспериментально. Такое приближение обусловлено неопределенностью значений остальных постоянных взаимодействия, что дает погрешность больше, чем вклад от известных постоянных. Величины  $R \ln (1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2)$  и  $\frac{R (\rho_1 T + 2\rho_2 T^2)}{1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2}$  в уравнениях (II.243) — (II.244) были вычислены по значениям  $\rho_1 = 4,026 \cdot 10^{-5}$  *град<sup>-1</sup>* и  $\rho_2 = 3,903 \cdot 10^{-9}$  *град<sup>-2</sup>*, полученным по соотношениям (II.228) — (II.229) с  $\tilde{B}_0 = \frac{B_0 + C_0}{2}$ . Такое приближение вполне оправдано, поскольку молекула

$\text{NO}_2$  близка к типу симметричных волчков. Величины  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  были вычислены по уравнениям (II.120) — (II.121), принимая, согласно данным, приведенным на стр. 368—369,  $\nu^A = 11\,000$  *см<sup>-1</sup>*,  $\rho_A = 2$ ,  $\nu^B = \nu^C = 16\,000$  *см<sup>-1</sup>* и  $\rho_B + \rho_C = 4$ .

В табл. 111 приведены значения  $\theta_n$  и  $X_n$ , соответствующие принятым значениям частот колебаний и постоянных ангармоничности  $\text{NO}_2$ , а также значения  $\dot{C}_\Phi$  и  $\dot{C}_S$ , вычисленные по уравнениям (II.247) — (II.248) с  $\rho_M = 2$  (поскольку основное электронное состояние молекулы  $\text{NO}_2$  является дублетным).

Общая погрешность вычисленных таким образом значений  $\Phi_T^*$  для  $\text{NO}_2$  при 298,15; 3000 и 6000° К составляет  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,15$  и  $\pm 0,3$  *кал/моль·град* соответственно.

Таблицы термодинамических функций двуокиси азота до 2000° К, приведенные в справочниках Келли [2363], Рибо [3426] и Цейзе [4380], основаны на расчете Джиока и Кемпа [1716], использовавших устаревшие в настоящее время значения основных частот  $\text{NO}_2$  ( $\nu_1 = 1373$ ,  $\nu_2 = 641$  и  $\nu_3 = 1615$  *см<sup>-1</sup>*) и произведения моментов инерции ( $14,4 \cdot 10^{-117}$  *г<sup>3</sup>·см<sup>6</sup>*), и поэтому сравнивать результаты, приведенные в табл. 98 (II), с данными, имеющимися в указанных справочниках, нецелесообразно. Это в особенности относится к расчету Цейзе [4380] до 3000° К, где ошибочно было принято  $\rho_M = 4$ . Расчеты Морозова [303] ( $T \leq 1000^\circ \text{К}$ ) и Альтшуллера [530] ( $T \leq 1500^\circ \text{К}$ ) выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор практически по тем же значениям основных частот, которые приняты в настоящем Справочнике. Расхождения между значениями, приведенными в табл. 98 (II), и данными Альтшуллера, достигающие 0,4 *кал/моль·град* в значении  $S_{1500}^\circ$ , возникают главным образом из-за учета ангармоничности колебаний и центростремительного растяжения  $\text{NO}_2$  в настоящем Справочнике. Расхождения с данными Морозова невелики и не превышают нескольких сотых *кал/моль·град*; это объясняется тем, что различие методов расчета компенсируется различием принятых для расчета значений произведения моментов инерции<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> После того как был выполнен расчет термодинамических функций  $\text{NO}_2$  для настоящего Справочника, была опубликована работа Гордона [1817а], в которой выполнен расчет термодинамических функций  $\text{NO}_2$  для температур от 298,15 до 6000° К. Расчет в работе Гордона был выполнен по методу Пеннингтона и Коба (см. стр. 119) по молекулярным постоянным  $\text{NO}_2$ , в основном совпадающим с принятыми в настоящем Справочнике (см. табл. 101). В расчете [1817а] была учтена поправка на взаимодействие вращения и колебаний, но не принималось во внимание центростремительное растяжение. Кроме того, в расчете Гордона не учитывались возбужденные электронные состояния  $\text{NO}_2$ , что в основном обуславливает растущий с температурой расхождение величин, приведенных в табл. 98 (II), с данными Гордона до 2,1 *кал/моль·град* в значении  $S_T^\circ$  при 6000° К.

**N<sub>2</sub>O.** Термодинамические функции закиси азота N<sub>2</sub>O, приведенные в табл. 99 (II), были вычислены по уравнениям (II.241)—(II.242) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных N<sub>2</sub>O, принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 102). Значения  $R \ln \Sigma$  и  $R \left( \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma \right)$  в этих уравнениях находились по табличному методу Гордона (см. соотношения (II.195)—(II.196)). Постоянные  $\rho_1 = 1,42534 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  и  $\rho_2 = 6,09478 \cdot 10^{-12} \text{ град}^{-2}$  были вычислены по уравнениям (II.224) — (II.225). Возбужденные электронные состояния в расчете термодинамических функций N<sub>2</sub>O не учитывались. Составляющие резонанса Ферми, вычисленные по уравнениям (см. [4323, 4326])

$$\Delta \Phi^* = \frac{R}{2} \left( \frac{hc}{kT} W_0 \right)^2 \frac{e^{-2\theta_2/T}}{(1 - e^{-2\theta_2/T})(1 - e^{-\theta_2/T})^2}, \quad (\text{XIV.3})$$

$$\Delta S = \Delta \Phi^* \left[ 2 \frac{\theta_2}{T} \left( 1 + \frac{e^{-\theta_2/T}}{1 - e^{-\theta_2/T}} + \frac{e^{-2\theta_2/T}}{1 - e^{-2\theta_2/T}} \right) - 1 \right], \quad (\text{XIV.4})$$

были добавлены к величинам, вычисленным по уравнениям (II.241) — (II.242). В табл. 111 приведены  $\theta_n$  и  $X_n$ , соответствующие принятым значениям частот колебаний и постоянных ангармоничности N<sub>2</sub>O, а также значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ , вычисленные по уравнениям (II.245) — (II.246).

Погрешность вычисленных таким образом термодинамических функций N<sub>2</sub>O невелика и, по-видимому, не превышает  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К, соответственно.

Учет резонанса Ферми для N<sub>2</sub>O произведен в Справочнике впервые. В справочниках Рибо [3426]<sup>1</sup> и Цейзе [4384] таблицы термодинамических функций (до  $T = 1500$ — $2000^\circ \text{ К}$ ) основаны главным образом на результатах работы Касселя [2332], который выполнил расчет по молекулярным постоянным N<sub>2</sub>O, найденным Плайлером и Баркером [3275]. Эти постоянные значительно отличаются от принятых в настоящем Справочнике. В книге Вукаловича и др. [137] таблица термодинамических функций сосчитана по молекулярным постоянным, приведенным в монографии Герцберга [152]. Основной причиной расхождения результатов расчетов термодинамических функций [3426, 4384, 137] с данными настоящего Справочника является различие постоянной ангармоничности  $x_{22}$  ( $-2,28 \text{ см}^{-1}$  у Герцберга [152] по сравнению со значением  $-0,17$ , принятым в настоящем Справочнике). Это приводит к расхождению до  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении энтропии при  $2000^\circ \text{ К}$ . В справочнике Келли [2363] приведена таблица значений  $S_T^*$  для N<sub>2</sub>O до  $T = 2000^\circ \text{ К}$ , причем расхождение с данными табл. 99(II) возрастает с температурой вплоть до  $0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $2000^\circ \text{ К}$ . Поскольку значения  $S_T^*$  в табл. 99 (II) больше, чем в работе Келли, можно предположить (у Келли нет указания на метод расчета и исходные постоянные), что расчет [2363] проведен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

Значения термодинамических функций N<sub>2</sub>O до  $1500^\circ \text{ К}$ , приведенные в работе Пенningтона и Коба [3221], наилучшим образом согласуются с данными настоящего Справочника (максимальное расхождение  $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в энтропии при  $1500^\circ \text{ К}$ ). Молекулярные постоянные, использованные в расчете [3221], были определены Г. Герцбергом и Л. Герцберг [2029] (см. стр. 369). Расхождения этих постоянных с принятыми в настоящем Справочнике несущественны для расчета термодинамических функций при температурах ниже  $1500^\circ \text{ К}$ . Метод учета ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний и вращения, разработанный авторами [3221] (см. стр. 119), также не дает при этих температурах существенного различия по сравнению с методом Гордона.

**NH<sub>3</sub>.** Термодинамические функции аммиака NH<sub>3</sub>, приведенные в табл. 102 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) — (II.244) в интервале температур 293,15—6000° К на

<sup>1</sup> Рибо [3426], следуя Касселю [2332], приводит термодинамические функции N<sub>2</sub>O до  $1500^\circ \text{ К}$  с учетом ядерного спина, что дает вклад  $R \ln 9 = 4,366 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , причем таблица  $\Phi_T^*$  заимствована у Касселя [2332], а таблица  $S_T^*$ , по-видимому, вычислена в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор.

основании значений молекулярных постоянных  $\text{NH}_3$ , принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 105 и 106). Значения  $R \ln \Sigma$  и  $R \left( \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma \right)$  в этих уравнениях находились по табличному методу Гордона (см. соотношения (II.185) — (II.186)). Постоянные  $\rho_1 = 1,385 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$  и  $\rho_2 = 4,584 \cdot 10^{-10} \text{ град}^{-2}$  были вычислены по уравнениям (II.228) — (II.229). Возбужденные электронные состояния в расчете термодинамических функций  $\text{NH}_3$  не учитывались; поскольку молекула аммиака не имеет внутреннего вращения, значения  $\Phi_{\text{вн.вр}}^*$  и  $S_{\text{вн.вр}}$  также были приняты равными нулю. В табл. 112 приведены значения  $\theta_n$  и  $X_n$ , соответствующие принятым значениям основных частот колебаний и постоянных ангармоничности  $\text{NH}_3$ , коэффициенты  $a_i$ ,  $b_{ii}$  и  $c_{ik}$  в уравнениях (II.185) — (II.186), а также значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , вычисленные по уравнениям (II.251) — (II.252).

Из-за отсутствия данных о значении постоянной ангармоничности  $x_{22}$  (см. стр. 374) все члены в уравнениях (II.185) — (II.186), содержащие  $n = 2$ , не могли быть вычислены. Поэтому составляющие в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$ , обусловленные деформационным полносимметричным колебанием  $\nu_2$ , были вычислены непосредственным суммированием по значениям энергии колебательных уровней, приведенным в табл. 105. При этом считалось, что для  $\nu_2 \geq 4$  эти уровни являются уровнями гармонического осциллятора с частотой колебания  $475 \text{ см}^{-1}$  (см. стр. 374). Таким образом, к уравнениям (II.243) — (II.244) были добавлены члены  $R \ln Q_{\nu_2}$  и  $R \left[ \ln Q_{\nu_2} + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_{\nu_2} \right]$ , где

$$Q_{\nu_2} = 1 + \exp\left(-\frac{1,141}{T}\right) + \exp\left(-\frac{1341,69}{T}\right) + \exp\left(-\frac{1393,21}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2298,6}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2748,09}{T}\right) + \exp\left(-\frac{3429,30}{T}\right) + \frac{\exp\left(-\frac{4165,99}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{683,43}{T}\right)}. \quad (\text{XIV.5})$$

Таблица 112

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $\text{NH}_3$

| Постоянная        | Значение  | Постоянная          | Значение | Постоянная                | Значение |
|-------------------|-----------|---------------------|----------|---------------------------|----------|
| $\theta_1$ , град | 4948,40   | $a_1 \cdot 10^2$    | 1,9870   | $c_{13} \cdot 10^4$       | 5,6838   |
| $\theta_3$ , град | 5008,10   | $a_3 \cdot 10^2$    | 1,6973   | $c_{14} \cdot 10^4$       | -6,0069  |
| $\theta_4$ , град | 2392,35   | $a_4 \cdot 10^2$    | -1,7803  | $c_{34} \cdot 10^4$       | -7,1923  |
| $X_1$             | 0,014916  | $b_{11} \cdot 10^4$ | 3,2929   | $C'_\Phi$ , кал/моль·град | -8,7172  |
| $X_3$             | 0,0053149 | $b_{33} \cdot 10^4$ | 3,0119   | $C'_S$ , кал/моль·град    | -0,7681  |
| $X_4$             | 0,0108254 | $b_{44} \cdot 10^4$ | 4,5431   |                           |          |

Расчет термодинамических функций аммиака в настоящем Справочнике проводился по усредненным значениям вращательных постоянных, т. е. без учета инверсионного удвоения вращательных уровней  $\text{NH}_3$ . В соответствии с этим величина  $\sigma$  при вычислении  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  была принята равной 6 вместо 3. Как следует из работы Годнева [156], пренебрежение инверсионным удвоением вращательных уровней для интервала температур, рассматриваемых в настоящем Справочнике, вполне оправдано.

Основным источником погрешностей в значениях термодинамических функций  $\text{NH}_3$  является пренебрежение ангармоничностью колебания  $\nu_2$ , а также неточность постоянных ангармоничности. Обусловленная этими причинами погрешность в значении  $\Phi_{3000}^*$  может достигать  $\pm 0,075 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К примерно равна  $\pm 0,05$ ,  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  соответственно.

Ранее расчеты термодинамических функций  $\text{NH}_3$  производились или в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор (Томпсон [3971], Хлебникова и Морозов [451]) и Сундарам, Сукцек, Кливленд [3900 а]) до 1000° К, а также ряд расчетов, выполнен-

ных до 1938 г. и упоминаемых в обзоре Вильсона [4291]), или в приближении модели жесткий ротатор — ангармонический осциллятор (Стивенсон и Мак-Махон [3848] до 2000° К, Дин и др. [1350] до 1000° К), или в приближении модели нежесткий ротатор — гармонический осциллятор с учетом ангармоничности колебания  $\nu_2$  непосредственным суммированием по уровням энергии этого колебания (Гаррисон и Коб [1960] до 1500° К). Учет взаимодействия вращения и колебаний производился только при вычислении теплоемкости аммиака для температур 0—150° С (Хаупт и Теллер [1974]). Молекулярные постоянные  $\text{NH}_3$ , использованные в указанных расчетах и принятые в настоящем Справочнике, как правило, незначительно отличаются друг от друга; поэтому основной причиной расхождений в результатах расчетов является различие методов вычисления термодинамических функций, а также основных физических постоянных. Так, результаты расчетов, выполненных Томпсоном [3971] и Хлебниковой и Морозовым [451], практически совпадают между собой и отличаются от вычисленных в настоящем Справочнике на 0,03 кал/моль·град при 298,15° К и на 0,15 кал/моль·град при 1000° К в значениях энтропии. Расхождения при низких температурах обусловлены поправкой Стриппа и Кирквуда (уравнение (II.176а)), не учтенной в работах [3971, 1960]; с повышением температуры начинают сказываться учет центробежного растяжения и ангармоничности колебаний.

Расчет Стивенсона и Мак-Махона [3848] выполнен до 2000° К без учета ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний и вращения; этим объясняются расхождения результатов расчета [3848] с данными настоящего Справочника, доходящие до 0,209 кал/моль·град в значении  $S_{2000}^\circ$ . Теми же причинами объясняются расхождения с расчетом Дина и сотрудников [1350]<sup>1</sup>, доходящие до 0,1 кал/моль·град для  $S_{1000}^\circ$ . Наилучшими из имеющихся в литературе являются результаты расчета Гаррисона и Коба [1960]. Максимальные расхождения между значениями, приведенными в табл. 102 (II) и в работе [1960], имеют место в значениях  $\Phi_T^*$  при низких температурах. Это объясняется тем, что авторы работы [1960] не учли в своих расчетах поправку Стриппа и Кирквуда (см. выше). При повышении температуры расхождения сначала уменьшаются, а затем вновь растут, но не превышают 0,028 кал/моль·град в значении  $S_{1500}^\circ$ . Такое явление объясняется тем, что вначале преобладают расхождения, обусловленные небольшим различием в принятых значениях уровней энергии инверсионного удвоения (у Гаррисона и Коба [1960] вклад этих уровней больше), а затем начинает возрастать значение ангармоничности колебаний и взаимодействия вращения и колебаний, учитываемых при расчете в настоящем Справочнике.

$\text{N}_2\text{H}_4$ . Термодинамические функции гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$ , приведенные в табл. 103 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) — (II.244) в интервале температур 293,15—6000° К на основании значений молекулярных постоянных  $\text{N}_2\text{H}_4$ , принятых в настоящем Справочнике (см. табл. 108). Расчет проводился в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор; составляющие  $R \ln \Sigma$ ,  $R (\rho_1 T + 2,5\rho_2 T^2)$ ,  $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$ ,  $R \left( \ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma \right)$ ,  $R (2\rho_1 T + 7,5\rho_2 T^2)$  и  $\Delta S_{\text{эл}}$  в этих уравнениях были приняты равными нулю. Составляющие внутреннего вращения  $\Phi_{\text{вн. вр}}^*$  и  $S_{\text{вн. вр}}$  вычислялись по уравнениям (II.236) — (II.237), в которых значения  $(\Phi_{\text{св. вр}}^* - \Phi_{\text{вн. вр}}^*)$  и  $(S_{\text{св. вр}} - S_{\text{вн. вр}})$  находились по таблицам Питцера и Гуинна [3259] на основании аргументов  $1/Q_{\text{св. вр}} = 1/0,168727 \sqrt{T}$  и  $V_0/RT = 4850/RT$ . При расчете  $Q_{\text{св. вр}}$  по уравнению (II.231) было принято  $n_m = 2$ , а в уравнениях (II.236) — (II.237) было принято  $\sigma_i = 1$ . В табл. 113 приведены значения  $\theta_n$ , соответствующие принятым значениям основных частот  $\text{N}_2\text{H}_4$ , а также значения  $C_\Phi'$  и  $C_S'$ , вычисленные по уравнениям (II.251) — (II.252).

Основным источником погрешностей вычисленных таким образом значений термодинамических функций  $\text{N}_2\text{H}_4$  является отсутствие точных данных о форме потенциальной кривой внутреннего вращения и связанная с этим неопределенность величины потенциального барьера  $V_0$ . Можно полагать, что при температурах 500—1000° К общая погрешность функ-

<sup>1</sup> Ввиду неравномерного изменения первых разностей значений  $S_T^\circ$  в интервале 400—900° К в работе [1350] можно предположить, что в расчете этих значений были допущены ошибки, доходящие до 0,05—0,06 кал/моль·град.

ций не превышает величину погрешности значения  $S_{298,15}^{\circ}$ , определенного экспериментально Скоттом и др. [3667] (см. стр. 378). При более высоких температурах погрешность увеличивается из-за пренебрежения ангармоничностью колебаний, взаимодействием колебаний и вращения, центробежным растяжением молекулы при вращении и другими эффектами. При температурах 3000 и 6000° К общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  составляет  $\pm 0,7$  и  $\pm 1,2$  кал/моль·град соответственно.

Единственный имеющийся в литературе расчет термодинамических функций  $N_2H_4$  (до 1500° К) выполнен Скоттом и др. [3667] также в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Вклад внутреннего вращения в работе [3667] был вычислен в предположении, что имеет место равновесие между *гаш*-конфигурацией с заторможенным

Таблица 113

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $N_2H_4$

| Постоянная                      | Значение | Постоянная        | Значение | Постоянная                | Значение |
|---------------------------------|----------|-------------------|----------|---------------------------|----------|
| $\theta_1$ , град               | 4719,23  | $\theta_5$ , град | 1579,79  | $\theta_{10}$ , град      | 2342,35  |
| $\theta_2$ , град               | 4783,98  | $\theta_6$ , град | 1122,26  | $\theta_{12}$ , град      | 1366,85  |
| $\theta_3$ , град               | 2283,36  | $\theta_8$ , град | 4768,15  | $C'_\Phi$ , кал/моль·град | 1,9697   |
| $\theta_4 = \theta_{11}$ , град | 1834,46  | $\theta_9$ , град | 4819,95  | $C'_S$ , кал/моль·град    | 9,9188   |

вращением и *транс*-конфигурацией со свободным вращением, причем разность энергий этих конфигураций составляет 2800 кал/моль. Суммы по вращательным и колебательным степеням свободы обеих конфигураций были приняты равными друг другу, поскольку, согласно Питцеру [3255], изменение частот колебаний при переходе от одной конфигурации к другой компенсируется в сумме по состояниям изменением моментов инерции. Величина 2800 кал/моль для потенциального барьера внутреннего вращения была определена Скоттом и др. [3667] на основании предложенного ими значения частоты крутильного колебания  $\nu_7 = 360$  см<sup>-1</sup>. Значение  $S_{298,15}^{\circ} = 57,41$  кал/моль·град, вычисленное Скоттом и др., отличается от найденного из калориметрических измерений на 0,44 кал/моль·град, что выходит за пределы экспериментальных ошибок. Авторы работы [3667] объяснили это расхождение наличием остаточной энтропии. Однако Коллинс и Липском [1157] в результате рентгенографического исследования структуры кристаллического гидразина показали, что остаточная энтропия в случае гидразина должна быть равна нулю. Таким образом, более вероятно, что причину расхождения результатов расчета Скотта и др. с экспериментальными данными следует искать в методе учета внутреннего вращения, а также в величине потенциального барьера. Расхождения результатов расчета [3667] с данными, приведенными в табл. 103 (II), для  $S_T^{\circ}$  возрастают от 0,42 кал/моль·град при 298,15° К до 1,57 кал/моль·град при 1500° К. Для  $\Phi_T^*$  соответствующие расхождения составляют 0,19 и 1,10 кал/моль·град.

### § 53. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием азота является  $N_2$  (газ).

$N$  (газ). Принятое в Справочнике значение теплоты образования одноатомного азота

$$\Delta H_f^{\circ}(N, \text{газ}) = 112,536 \pm 0,055 \text{ ккал/г-атом}$$

вычислено на основании принятого значения энергии диссоциации  $N_2$  (см. ниже).

$N^+$  (газ). Потенциал ионизации одноатомного азота принят согласно рекомендации Мур [2941] равным  $117345 \pm 10$  см<sup>-1</sup>, или

$$I(N) = 335,52 \pm 0,03 \text{ ккал/г-атом.}$$

Этому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{N}^+, \text{газ}) = 448,056 \pm 0,07 \text{ ккал / г-атом.}$$

**N<sub>2</sub> (газ).** Значение энергии диссоциации двухатомного азота в течение длительного времени было предметом обширной дискуссии, нашедшей отражение в ряде обзоров (см., например, Гейдон [141, 1668], Коттрелл [255], Бруэр и Серси [932], Сион и Шварц [3677]). Основное внимание дискуссии было сосредоточено на двух возможных значениях  $D_0(\text{N}_2)$ , равных 9,759 и 7,375 эв, причем большинство авторов отдавали предпочтение значению 9,759 эв, хотя строгого обоснования для такого выбора не имелось.

Значение энергии диссоциации азота может быть определено из анализа преддиссоциаций в спектре N<sub>2</sub>. В частности, Бюттенбендер и Герцберг [1037] наблюдали обрыв вращательной структуры на колебательных уровнях  $v = 2, 3$  и 4 состояния  $C^3\Pi_u$  и на основании полученных данных нашли диссоциационный предел N<sub>2</sub>, равный  $97\,944 \pm 40 \text{ см}^{-1}$  (12,143 эв). Если предположить, что этот предел коррелирует с состояниями  $\text{N}(^4S) + \text{N}(^2D)$ , то энергия диссоциации N<sub>2</sub> в основном электронном состоянии равна  $78\,717 \text{ см}^{-1}$  (9,759 эв); значение  $D_0(\text{N}_2) = 59\,490 \text{ см}^{-1}$  (7,375 эв) соответствует корреляции этого предела с состояниями  $^2D + ^2D$ . Важным критерием для выбора одного из этих двух значений  $D_0(\text{N}_2)$  является интерпретация преддиссоциаций в состояниях  $a^1\Pi_g$  и  $B^3\Pi_g$ , соответствующих диссоциационному пределу N<sub>2</sub>, равному примерно 9,8 эв. Гейдон [1668] предположил, что указанные преддиссоциации вызываются малостабильным состоянием  $^5\Sigma_g^+$ , диссоциирующем на атомы азота в нормальных состояниях ( $^4S + ^4S$ ). Если это так, то  $D_0(\text{N}_2) = 9,759 \text{ эв}$ . Однако имеются пока только косвенные экспериментальные доказательства существования малостабильного ( $D_e \approx 850 \text{ см}^{-1}$ ) электронного состояния  $^5\Sigma_g^+$ , диссоциирующего на атомы азота  $^4S + ^4S$  (см. стр. 353). Таким образом, на основании данных только по исследованию спектра N<sub>2</sub> нельзя еще сделать однозначный выбор между двумя возможными значениями энергии диссоциации, хотя величина 9,759 эв кажется более вероятной [1376a].

Выбор значения энергии диссоциации N<sub>2</sub> может быть сделан также на основании определения энергии диссоциации NO, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN. Энергии диссоциации N<sub>2</sub> и NO связаны между собой термохимическим уравнением, и двум возможным значениям  $D_0(\text{N}_2)$  соответствуют два значения  $D_0(\text{NO})$  (6,506 и 5,314 эв), точность которых определяется точностью величины теплоты образования NO. Как следует из обсуждения значения энергии диссоциации NO, проведенного в настоящем Справочнике (см. стр. 396), более вероятно значение  $D_0(\text{NO}) = 6,506 \text{ эв}$ , соответствующее значению  $D_0(\text{N}_2) = 9,759 \text{ эв}$ . Дуглас [1369] на основании результатов исследования системы полос  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  молекулы N<sub>2</sub><sup>+</sup> пришел к выводу, что экстраполяция колебательных уровней обоих электронных состояний к значению  $D_0(\text{N}_2^+) = 70\,396 \text{ см}^{-1}$ , которому соответствует значение  $D_0(\text{N}_2) = 78\,717 \text{ см}^{-1}$  (9,759 эв), кажется более оправданной, чем экстраполяция к более низкому значению  $D_0(\text{N}_2^+)$ .

Значение энергии диссоциации N<sub>2</sub> может быть также определено при исследовании различных высокотемпературных процессов.

Зельдович [195] показал, что при некоторых условиях энергии диссоциации могут быть вычислены на основании данных по измерению скоростей детонационных волн. Кистяковский, Найт и Мейлин [2415, 2416] использовали этот метод для определения энергии диссоциации азота. Сравнение измеренных скоростей детонации смесей дициана и кислорода с вычисленными на основании различных возможных значений энергии диссоциации азота показало, что значение  $D_0(\text{N}_2)$  не может быть меньше 9,759 эв. К аналогичному выводу пришли Тоннис и Грин [3995, 3996], Кристиан, Дафф и Яргер [1103], Семенов [371] и Хорниг [2129], изучая скорости ударных волн в азоте.

Томас, Гейдон и Бруэр [3964] исследовали фиолетовую систему полос CN в спектре пламени дициан-кислород и определили «колебательную температуру» этого пламени. Сравнение измеренной температуры пламени с температурами, вычисленными на основании различных возможных значений  $D_0(\text{N}_2)$ , показало правильность значения 9,759 эв. Более точное измерение температуры этого же пламени было выполнено Конуеем, Вильсоном и Гроссом [1163] методом обращения спектральных линий. Авторы работы [1163] также пришли к выводу, что  $D_0(\text{N}_2) = 9,759 \text{ эв}$ .

Наиболее серьезные возражения (см., например, [255]) против высокого значения энергии диссоциации азота основывались ранее на результатах исследований методом электронного удара. Однако последние работы Хагструма [1930], Канделя [2320], Бернса [1027], Кларка [1124], Фроста и Мак-Дауэлла [1621] и Торнберна и Крагса [3984] показали ошибочность более ранних исследований и привели к результатам, подтверждающим значение  $D_0(N_2) = -9,759$  эв.

Хендри [1989] исследовал диссоциацию азота при температурах до  $3450^\circ \text{K}$ . В этой работе ориентированное магнитное поле выделяло из молекулярного пучка частицы с большим магнитным моментом. Даже при  $3450^\circ \text{K}$  в пучке не было обнаружено атомов азота, что позволило установить низший предел энергии диссоциации азота, равный  $8,80$  эв. Этот предел подтверждает значение  $D_0(N_2) = 9,759$  эв. К такому же выводу пришли Фарбер и Дарнелл [1528] при исследовании диссоциации азота на вольфрамовой нити.

Следует отметить, что квантово-механические расчеты [997, 2160] также подтверждают более высокое значение  $D_0(N_2)$ .

На основании результатов рассмотренных выше исследований в настоящем Справочнике принимается значение энергии диссоциации азота

$$D_0(N_2) = 9,759 \pm 0,005 \text{ эв} = 225,072 \pm 0,110 \text{ ккал / моль.}$$

$N_2^+$  (газ). Первый потенциал ионизации двухатомного азота неоднократно определялся при помощи метода электронного удара (см. обзор Хагструма [1929]). Точность этого метода невелика и составляет приблизительно  $\pm 0,2$  эв. Кроме того, в методе электронного удара непосредственно измеряется величина потенциала появления иона  $N_2^+$ , и принимать эту величину за потенциал ионизации можно только при некоторых предположениях (см. [1929]). Точное значение  $I(N_2)$  было получено в результате исследования ридберговских серий в спектре молекулы  $N_2$ , выполненного Уэрли и Дженкинсом [4331] и Уэрли [4330] (см. также Такака, Такаmine [3938, 3940]). Это значение  $125665,8 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(N_2) = 359,311 \pm 0,03 \text{ ккал / моль,}$$

принимается в настоящем Справочнике. Ему соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(N_2^+, \text{ газ}) = 359,311 \pm 0,03 \text{ ккал / моль}$$

и значение энергии диссоциации  $N_2^+$  на  $N$  и  $N^+$ , равное

$$D_0(N_2^+) = 201,281 \pm 0,09 \text{ ккал / моль.}$$

$N_3$  (газ). Грей и Уоддингтон [1847] измерили теплоты растворения ряда азидов и впоследствии [1848] на основании полученных в работе [1847] данных вычислили энергии кристаллических решеток этих азидов и нашли для теплоты образования  $N_3$  значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(N_3, \text{ газ}) = 116 \pm 5 \text{ ккал / моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике<sup>1</sup>. Соответствующее значение энергии диссоциации  $N_3$  на атомы равно

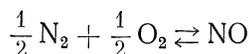
$$D_0(N_3) = 220,702 \pm 5 \text{ ккал / моль.}$$

Оценка энергии диссоциации  $N_3$ , выполненная Трешем [3988] ( $D_0 > 229 \pm 4 \text{ ккал / моль}$ ), в пределах погрешностей согласуется с принятой в настоящем Справочнике величиной.

**NO (газ).** Результаты исследования спектра NO не позволяют получить точное значение энергии диссоциации этой молекулы, которое, как было отмечено выше (см. стр. 394), может быть вычислено на основании величин энергий диссоциации  $N_2$  и  $O_2$  и теплоты образования NO.

<sup>1</sup> Сингх [3744] на основании теоретических соображений нашел для теплоты образования  $N_3$  значение  $113 \text{ ккал / моль}$ .

Бертло [773, 781] измерил теплоты сгорания дициана и этилена в кислороде и в NO. На основании полученных данных было получено значение теплоты образования NO, равное 21,6 ккал/моль. Такое же значение было получено Томсенем [3981]. Литературные данные по равновесию



были собраны Льюисом и Рандаллом [2604, 3367] и Джиоком и Клейтоном [1713]. Проведенный авторами Справочника расчет значения теплоты образования NO по этим данным приводит к  $\Delta H^\circ f_0(\text{NO}, \text{газ}) = 22,6 \pm 0,4$  ккал/моль (что соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NO}, \text{газ}) = 22,7$  ккал/моль). Нужно отметить, что вычисленные значения  $\Delta H^\circ f_0$  систематически изменяются с температурой опыта, что, вероятно, указывает на не вполне равновесные условия или на наличие побочных реакций.

Кёрнер и Даниэлс [2455] измерили теплоту сгорания избытка красного фосфора в смеси O<sub>2</sub> с N<sub>2</sub> и в NO. Разность теплот этих реакций, в случае, если при сгорании образуются одни и те же продукты, равна теплоте образования NO из элементов. Как было установлено Кёрнером и Даниэлсом, при сгорании, помимо P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, образуются значительные количества P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Внесение соответствующей поправки затруднялось отсутствием достаточно надежного значения теплоты образования P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Авторы работы [2455] вынуждены были провести ненадежную (более чем на 4 ккал) экстраполяцию результатов отдельных измерений к нулевому содержанию P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> и получили для теплоты образования NO значение 21,8 ккал/моль. В настоящем Справочнике принимается значение теплоты образования

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NO}, \text{газ}) = 21,6 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению теплоты образования NO соответствует

$$D_0(\text{NO}) = 150,043 \pm 1 \text{ ккал/моль} = 6,506 \text{ эв.}$$

Следует отметить, что результаты исследований спектра NO хотя и не позволяют, как было отмечено выше, получить точное значение  $D_0(\text{NO})$ , но определенно свидетельствуют в пользу величины  $\sim 6,5$  эв. Так, например, Брук и Каплан [978] при исследовании  $\beta$ -системы в спектре NO наблюдали полосы, соответствующие переходам на колебательные уровни основного электронного состояния с  $v'' \leq 23$ . Энергия последнего наблюдавшегося колебательного уровня (около 4,5 эв) такова, что экстраполяция уровней, приводящая к значению энергии диссоциации  $< 6,5$  эв, может быть осуществлена лишь при наличии каких-либо резких аномалий в энергии колебательных уровней основного состояния NO с большими значениями  $v$ . Кроме того, применение метода электронного удара к исследованию энергии диссоциации NO также однозначно приводит к величине  $D_0(\text{NO}) \approx 6,5$  эв [1131, 1623]. Таким образом, независимые определения энергии диссоциации NO дают значение, подтверждающее значение  $D_0(\text{N}_2)$ , принятое в настоящем Справочнике <sup>1</sup>.

**NO<sup>+</sup> (газ).** Значение потенциала ионизации NO измерялось методом электронного удара (см. обзор Хагструма [1929]) и фотоионизации (работы Ватанабэ с сотрудниками [4175, 4176, 4178], а также Уокера и Вейсслера [4132a]). На основании многочисленных работ по методу электронного удара Хагструм [1929] рекомендует  $I(\text{NO}) = 9,4 \pm 0,2$  эв. Фотоионизационные измерения позволяют определить длинноволновый предел ионизационного континуума с точностью  $\pm 0,02$  эв, что на порядок превышает точность измерений методом электронного удара. Ватанабэ [4175] методом фотоионизации получил значение  $9,25 \pm 0,02$  эв, или

$$I(\text{NO}) = 213,387 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> Как было отмечено на стр. 360, Деэжи [1287a] на основании анализа обрыва вращательной структуры  $\gamma$ -голос в спектре NO нашла  $D_0(\text{NO}) = 53\,266 \pm 300 \text{ см}^{-1}$  ( $6,60 \pm 0,04$  эв). Если принять это значение, то получается  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NO}, \text{газ}) = 19,3 \pm 0,9$  ккал/моль, что не согласуется с принятой в настоящем Справочнике величиной  $21,6 \pm 1$  ккал/моль. В настоящее время имеющиеся данные не позволяют еще сделать окончательный вывод относительно надежности значения  $D_0(\text{NO})$ , полученного в работе [1287a].

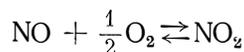
Это значение принимается в Справочнике. Ему соответствуют теплота образования

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{NO}^+, \text{газ}) = 234,867 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}$$

и энергия диссоциации  $\text{NO}^+$  на N и  $\text{O}^+$ , равная

$$D_0(\text{NO}^+) = 250,708 \pm 1,1 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{NO}_2$  (газ).** Результаты многочисленных исследований равновесия



были собраны и пересчитаны Рэндаллом [3367] и Джиоком и Кемпом [1716]. Эти авторы получили практически совпадающие значения ( $\Delta H^{\circ}_{298,15} = -13,587$  и  $-13,562$  ккал/моль). В настоящем Справочнике принимается вычисленное по этим данным значение теплоты образования

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{NO}_2, \text{газ}) = 8 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность этого значения определяется в первую очередь недостаточной точностью значения теплоты образования NO. Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{NO}_2) = 221,843 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{N}_2\text{O}$  (газ).** Для определения теплоты образования закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$  измерялись теплоты ее сгорания в водороде [3981, 1060, 1550] и окиси углерода [781, 3981, 1550, 591, 1061]. Наиболее точными из этих работ являются работы Феннинга и Коттона [1550] и Аубери и Гриффитса [591], в которых были найдены значения теплот образования  $\text{N}_2\text{O}$ , равные  $19,74 \pm \pm 0,07$  и  $19,5 \pm 0,22$  ккал/моль.

В работе Карлтона-Саттона, Эмблера и Вильямса [1061] для определения теплоты образования  $\text{N}_2\text{O}$  был использован метод измерения теплоты ее разложения на азот и кислород. Эти авторы показали, что такой метод позволяет получить более точное значение теплоты образования  $\text{N}_2\text{O}$  по сравнению с методом сжигания. Для дальнейших расчетов в настоящем Справочнике принимается найденное Карлтоном-Саттоном, Эмблером и Вильямсом значение теплоты образования

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{N}_2\text{O}, \text{газ}) = 19,52 \pm 0,1 \text{ ккал/моль.}$$

Этому значению соответствует

$$D_0(\text{N}_2\text{O}) = 263,725 \pm 0,15 \text{ ккал/моль.}$$

**NH (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней ( $v'' = 0, 1, 2$ ) основного состояния  $X^3\Sigma^-$  молекулы NH приводит к значению  $D_e = 33\,970 \text{ см}^{-1}$ , или около  $4,0 \text{ эв}$  (Панётье и Гейдон [3174]). Поскольку значения, полученные линейной экстраполяцией, обычно оказываются завышенными, Гейдон [1668] рекомендует значение  $3,7 \pm 0,5 \text{ эв}$  (около  $85,3 \text{ ккал/моль}$ ), указывая при этом, что Глоклер [1761] на основании сравнения силовых постоянных и энергий диссоциации ряда гидридов получил для энергии диссоциации NH значение  $3,74 \text{ эв}$ .

Франклин, Дайблер и Риз [1598] методом электронного удара измерили потенциал появления  $\text{N}_2^+$  ( $16,0 \pm 0,1 \text{ эв}$ ) в реакции  $\text{HN}_3 = \text{N}_2^+ + \text{NH}$ . Используя значения  $71,66 \text{ ккал/моль}$  для теплоты образования  $\text{HN}_3$  [1848] и  $15,576 \text{ эв}$  для потенциала ионизации  $\text{N}_2$  (см. выше), была вычислена энергия диссоциации  $D_0(\text{NH}) = 82,7 \text{ ккал/моль}$ , хорошо согласующаяся со значением, полученным линейной экстраполяцией.

Рид и Снедден [3412 a] измерили методом электронного удара потенциалы появления ионов  $\text{N}^+$  и  $\text{NH}^+$  из  $\text{NH}_3$ . Потенциалы появления этих ионов позволили авторам [3412 a] найти значение энергии диссоциации  $D_0(\text{HN} - \text{H}) = 4,0 \pm 0,15 \text{ эв}$  (этому значению соответствует  $D_0(\text{NH}) = 81,7 \pm 4 \text{ ккал/моль}$ ).

Результаты измерений  $D_0(\text{NH})$  методом электронного удара [1598, 3412 a] и оценка мето-

дом линейной экстраполяции [1668] находятся в хорошем соответствии. В настоящем Справочнике для энергии диссоциации NH принимается значение <sup>1</sup>

$$D_0(\text{NH}) = 83 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{NH, газ}) = 81,168 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

**NH<sub>2</sub> (газ).** Шварц [3911] исследовал кинетику термического разложения гидразина в токе толуола и нашел  $D_0(\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2) = 60 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ . Это значение было подтверждено Фонером и Хадсоном [1578], которые измерили потенциал появления иона  $\text{NH}_2^+$  из  $\text{N}_2\text{H}_4$  и потенциал ионизации  $\text{NH}_2$  и нашли  $D_0(\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2) = 58 \pm 9 \text{ ккал/моль}$ . Найденному Шварцем [3911] значению  $D_0(\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2)$  соответствует значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{NH}_2, \text{газ}) = 43 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Близкое значение было вычислено Альтшуллером [528]. Принятому значению теплоты образования  $\text{NH}_2$  соответствует

$$D_0(\text{NH}_2) = 172,8 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

**NH<sub>3</sub> (газ).** Берто [795] и Томсен [3981] на основании измерений теплоты сгорания аммиака нашли для теплоты его образования значения  $-11,2$  и  $-11,7 \text{ ккал/моль}$  соответственно. Хабер, Тамару и Эхольм [1913] установили, что точность этих величин невелика и возможная ошибка составляет  $1 \text{ ккал/моль}$ . Эти же авторы [1913] измерили теплоту разложения аммиака и нашли  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NH}_3, \text{газ}) = -11,09 \text{ ккал/моль}$ .

Наиболее точное определение теплоты образования аммиака было выполнено Беккером и Ротом [713] (см. также [255]). Эти авторы измерили теплоту нейтрализации щавелевой кислоты аммиаком, теплоту сгорания щавелевокислого аммония и ряд других теплот и нашли значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NH}_3, \text{газ}) = -11,01 \pm 0,07 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение, хорошо согласующееся с результатами измерений Хабера и др. [1913], принимается в настоящем Справочнике. Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{NH}_3) = 276,806 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}.$$

**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (газ).** Хьюз, Корручини и Гильберт [2144] измерили теплоту сгорания гидразина и нашли  $\Delta H^\circ c_{298,15} = -148,635 \pm 0,03 \text{ ккал/моль}$ . Позже Кол и Гильберт [1150] пересчитали эту величину с учетом уточненного значения теплоты сгорания бензойной кислоты, употреблявшейся в качестве стандарта, и нашли  $\Delta H^\circ c_{298,15} = -148,68 \text{ ккал/моль}$ . Очень близкое значение  $\Delta H^\circ c_{298,15} = -148,619 \text{ ккал/моль}$  нашли Астон, Рок и Иссеров [576]. Внесение поправки на уточненное значение теплоты сгорания бензойной кислоты приводит по данным [576] к значению теплоты сгорания гидразина  $\Delta H^\circ c_{298,15} = -148,664 \text{ ккал/моль}$ . На основании результатов работ [1150, 576] для теплоты образования гидразина в жидком состоянии было вычислено значение  $\Delta H^\circ f_{298,15} = 12,04 \pm \pm 0,02 \text{ ккал/моль}$ .

Теплота испарения гидразина  $\Delta H^\circ v_{298,15} = 10,7 \pm 0,75 \text{ ккал/моль}$  была измерена Скоттом, Оливером, Гросс, Хаббардом и Хафманом [3667]. Комбинированием этих значений для теплоты образования гидразина в газообразном состоянии можно найти

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{N}_2\text{H}_4, \text{газ}) = 22,74 \pm 0,08 \text{ ккал/моль}.$$

Этому значению, принимаемому в Справочнике, соответствует

$$D_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 405,486 \pm 0,14 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> Недавно Компанион и Эллисон [1159a] полуэмпирическим методом оценили  $D_0(\text{NH}) = 3,61 \text{ эв}$  ( $83,3 \text{ ккал/моль}$ ), что хорошо согласуется с принятой в настоящем Справочнике величиной.

**HNO (газ).** Кашион и Полани [1070] исследовали инфракрасную хемилюминесценцию, возникающую при взаимодействии атомов водорода с NO. Авторы полагают, что полоса  $16\ 200\ \text{см}^{-1}$  отвечает энергии, необходимой для ассоциации атомов водорода с NO. Принимая, что энергия активации этого процесса равна нулю, авторы работы [1070] в качестве нижнего предела для  $D_0(\text{H} - \text{NO})$  рекомендуют значение  $46\ \text{ккал/моль}$ , которому соответствует верхний предел  $\Delta H^\circ f_0(\text{HNO}, \text{газ})$ , равный  $27\ \text{ккал/моль}$ .

Недавно Клемент и Рамзи [1128a] на основании исследования преддиссоциации в спектре HNO нашли верхний предел  $48,6\ \text{ккал/моль}$  для  $D_0(\text{H} - \text{NO})$ , которому соответствует нижний предел  $\Delta H^\circ f_0(\text{HNO}, \text{газ}) = 25,5\ \text{ккал/моль}$ .

Лафт [2674] оценил значение теплоты образования HNO тремя методами: используя результаты разложения  $\text{NH}_2\text{OH}$  в растворах, значения энергий связей в соединениях азота и по графику зависимости  $D(X - \text{NO})$  от потенциала ионизации X. Полученное значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{HNO}, \text{газ}) = 25 \pm 5\ \text{ккал/моль}$$

хорошо совпадает с рекомендацией Кашиона и Полани [1070] и Клемента и Рамзи [1128a] и принимается в Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{HNO}) = 198,155 \pm 5\ \text{ккал/моль}.$$

**NF (газ).** Энергия диссоциации молекулы NF была оценена на основании средних энергий связей N — F в  $\text{NF}_3$  и N — H в  $\text{NH}_3$  и энергии диссоциации NH. Предполагалось, что энергии диссоциации NH и NF пропорциональны средним энергиям связей в  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$ .

Полученное таким образом значение

$$D_0(\text{NF}) = 60 \pm 10\ \text{ккал/моль}$$

принимается в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{NF}, \text{газ}) = 71,036 \pm 10\ \text{ккал/моль}.$$

Риз и Дайблер [3415] определили потенциалы появления ионов  $\text{NF}^+$  и  $\text{NF}_2^+$  из  $\text{NF}_3$ . Однако отсутствие данных по энергиям ионизации NF и  $\text{NF}_2$  не позволяет использовать эти результаты для вычисления теплот образования этих радикалов.

**$\text{NF}_2$ .** Теплота образования  $\text{NF}_2$  может быть вычислена из энергии разрыва связи N—N в молекуле  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Расчет величины  $D(\text{F}_2\text{N} - \text{NF}_2)$  на основании измерения потенциалов появления ионов  $\text{NF}^+$  и  $\text{NF}_2^+$  в масс-спектре  $\text{N}_2\text{F}_4$  [2661a, 2011b] приводит к противоречивым и ненадежным результатам ( $30$  и  $53\ \text{ккал}$  соответственно), что связано с неоднозначной интерпретацией механизма диссоциативной ионизации  $\text{N}_2\text{F}_4$  в масс-спектрометре [1146a]. Кольбурн и Джонсон [1146a, 2260a] измерили величину  $D(\text{F}_2\text{N} - \text{NF}_2)$  двумя методами: по зависимости ультрафиолетового поглощения  $\text{N}_2\text{F}_4$  от температуры в области  $260\ \text{ммк}$  (где предполагается поглощение  $\text{NF}_2$ ) и по зависимости давления над  $\text{N}_2\text{F}_4$  от температуры при постоянном объеме. Оба метода привели к практически совпадающим результатам, на основании которых авторы работы [2260a] рекомендуют для  $D(\text{F}_2\text{N} - \text{NF}_2)$  при  $100^\circ\ \text{C}$  значение  $20,8 \pm 1\ \text{ккал/моль}$ . Используя для  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{N}_2\text{F}_4, \text{газ})$  значение  $-2 \pm 2,5\ \text{ккал/моль}$  (по неопубликованным данным Армстронга, Маранца и Койла), Кольбурн и Джонсон получили  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_2, \text{газ}) = 9,4\ \text{ккал/моль}$ . Наконец, Геррон и Дайблер [2011b] путем масс-спектрометрического исследования равновесия термической диссоциации  $\text{N}_2\text{F}_4$  получили для  $D(\text{F}_2\text{N} - \text{NF}_2)$  в интервале  $30\text{—}400^\circ\ \text{C}$  значение  $21,5 \pm 1,6\ \text{ккал/моль}$ , что приводит к величине  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_2, \text{газ}) = 9,8 \pm 2,1\ \text{ккал}$ . На основании результатов работ [1146a, 2011b, 2260a] в настоящем Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_2, \text{газ}) = 9,5 \pm 2,5\ \text{ккал/моль}.$$

Этому значению  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_2, \text{газ})$  соответствует

$$D_0(\text{NF}_2) = 139,433 \pm 3,0\ \text{ккал/моль}.$$

$\text{NF}_3(\text{газ})$ . Руфф и Уаллауэр [3566] измерили теплоту взрыва в калориметрической бомбе смеси  $\text{NF}_3$  с избытком водорода и нашли  $-166 \pm 1,7$  ккал/моль. Этому значению соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_3, \text{газ}) = -26,6 \pm 2$  ккал/моль.

Армстронг, Маранц и Койл [567а] сжигали смесь  $\text{NF}_3$  с водородом в присутствии воды и нашли теплоту этой реакции  $\Delta H^\circ_{298,15} = -205,3 \pm 3,2$  ккал/моль, что соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_3, \text{газ}) = -30,7 \pm 3,4$  ккал/моль. Эти же авторы [567а] измерили теплоту сгорания  $\text{NF}_3$  в избытке аммиака и нашли  $\Delta H^\circ_{298,15} = -259,15 \pm 1,0$  ккал/моль, что соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_3, \text{газ}) = -29,4 \pm 2,1$  ккал/моль. На основании этих измерений Армстронг и др. [567а] рекомендуют значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NF}_3, \text{газ}) = -29,7 \pm 1,8 \text{ ккал/моль},$$

принимаемое в настоящем Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{NF}_3) = 193,361 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}.$$

$\text{FNO}(\text{газ})$ . Джонстон и Бертин [2287, 800] измерили теплоту реакции  $2\text{NO} + \text{F}_2 = 2\text{FNO}$  в калориметре и нашли  $\Delta H_{298,15} = -74,8 \pm 0,8$  ккал/моль. Этому значению соответствует теплота образования  $\text{FNO}$ , равная  $-15,8$  ккал/моль. В этой же работе [800] был получен спектр поглощения молекулы  $\text{FNO}$  в близком ультрафиолете и найдена энергия диссоциации  $\text{FNO}$  в возбужденном состоянии на  $\text{NO}(^2\Sigma^+)$  и  $\text{F}(^2P)$ , равная  $33\,200 \text{ см}^{-1}$ . Однако, поскольку энергия перехода в возбужденное состояние  $\text{FNO}$  неизвестна, эта энергия диссоциации не может быть использована для вычисления теплоты образования  $\text{FNO}$ .

Таблица 114

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин азота и его соединений в газообразном состоянии

| Вещество                      | $D_0$ или $I$              | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| N                             | —                          | <b>112 536</b>       | 112 974                     | 112 981                     | 1456                           | 1481                           |
| N <sup>+</sup>                | <b>335 520<sup>a</sup></b> | 448 056              | 450 170                     | 450 203                     | 1676                           | 1702                           |
| N <sub>2</sub>                | <b>225 072</b>             | 0                    | 0                           | 0                           | 2037                           | 2072                           |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | <b>359 311<sup>a</sup></b> | 359 311              | 360 768                     | 360 792                     | 2038                           | 2072                           |
| N <sub>3</sub>                | 220 702                    | 116 906              | 116 011                     | <b>116 000</b>              | 2160                           | 2202                           |
| NO                            | 150 043                    | 21 480               | 21 600                      | <b>21 600</b>               | 2158                           | 2194                           |
| NO <sup>+</sup>               | <b>213 387<sup>a</sup></b> | 234 867              | 236 323                     | 236 347                     | 2038                           | 2072                           |
| NO <sub>2</sub>               | 221 843                    | 8 667                | 8 009                       | <b>8 000</b>                | 2400                           | 2444                           |
| N <sub>2</sub> O              | 263 725                    | 20 334               | <b>19 520</b>               | 19 514                      | 2243                           | 2289                           |
| NH                            | <b>83 000</b>              | 81 168               | 81 183                      | 81 183                      | 2025                           | 2060                           |
| NH <sub>2</sub>               | 172 800                    | <b>43 000</b>        | 42 333                      | 42 320                      | 2335                           | 2375                           |
| NH <sub>3</sub>               | 276 806                    | -9 374               | <b>-11 010</b>              | -11 039                     | 2358                           | 2400                           |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 405 486                    | 26 114               | 22 787                      | <b>22 740</b>               | 2678                           | 2736                           |
| HNO                           | 198 155                    | <b>25 000</b>        | 24 316                      | 24 305                      | 2346                           | 2388                           |
| NF                            | <b>60 000</b>              | 71 036               | 71 041                      | 71 042                      | 2060                           | 2097                           |
| NF <sub>2</sub>               | 139 433                    | 10 103               | 9 507                       | <b>9 500</b>                | 2495                           | 2544                           |
| NF <sub>3</sub>               | 196 361                    | -28 325              | -29 689                     | <b>-29 700</b>              | 2764                           | 2827                           |
| FNO                           | 205 452                    | -15 429              | -15 996                     | <b>-16 000</b>              | 2508                           | 2558                           |
| NS                            | <b>115 000</b>             | 55 761               | 55 924                      | 55 915                      | 2206                           | 2243                           |

<sup>a</sup> Приведены значения потенциалов ионизации соответствующих нейтральных молекул или атома азота.

Оценка теплоты образования FNO, основанная на предположении, что энергии диссоциации связей F—N и N = O в молекуле FNO равны энергиям диссоциации молекул NF и NO, приводит к значению теплоты образования FNO, равному  $-20$  ккал/моль.

В настоящем Справочнике принимается округленное значение теплоты образования

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{FNO, газ}) = -16 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное по данным Бертина [2287]. Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{FNO}) = 205,452 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}.$$

**NS (газ).** В литературе отсутствуют экспериментальные исследования энергии диссоциации молекулы NS. Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния NS по постоянным, приведенным в табл. 99, дает значение  $\sim 6,0$  эв (около 138 ккал/моль). Поскольку в случае NO линейная экстраполяция дает значение, превышающее примерно на 20% истинную энергию диссоциации, в настоящем Справочнике принимается

$$D_0(\text{NS}) = 115 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{NS, газ}) = 55,761 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

## ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(P, P<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>, PO, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, PH, PF, PF<sub>2</sub>, PF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, POF<sub>3</sub>, PCl, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, PS, PN)

Известны три основные аллотропические модификации твердого фосфора: белый, красный и черный фосфор<sup>1</sup>. Превращения одних модификаций твердого фосфора в другие и свойства отдельных модификаций исследовались во многих работах (см. справочники [4365, 3717, 4070]). Джейкобс [2199] измерил теплоты реакции различных модификаций твердого фосфора с бромом в растворе сероуглерода<sup>2</sup>. Результаты этих измерений показали, что при нормальных условиях термодинамически наиболее стабилен кристаллический черный фосфор, менее стабилен — красный фосфор и наименее стабилен — белый. Тем не менее в качестве стандартного состояния фосфора в литературе и в настоящем Справочнике принята  $\alpha$ -модификация белого фосфора, образующаяся при конденсации паров фосфора. Термодинамические свойства фосфора в твердом и в жидком состояниях в Справочнике не рассматриваются, поскольку температура кипения фосфора сравнительно низка (554°K, согласно [3894]).

В Справочнике рассмотрены основные компоненты паров фосфора — P, P<sub>2</sub> и P<sub>4</sub>. Согласно масс-спектрометрическому исследованию [2376], в парах фосфора имеются в незначительном количестве также молекулы P<sub>3</sub> и P<sub>8</sub>.

Основные окислы фосфора — пятиокись, двуокись и трехокись — при нормальных условиях существуют в твердом состоянии, и химический состав их описывается формулами P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PO<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; молекулярный состав этих соединений описывается формулами P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Наиболее стабильным окислом фосфора является пятиокись. Известны три полиморфных формы твердой пятиокиси фосфора [2075]. Экспериментальное исследование термодинамических свойств пятиокиси фосфора в твердом и газообразном состояниях было выполнено Франдсеном [1595].

В настоящем Справочнике рассматриваются только газообразные пятиокись, двуокись и трехокись фосфора (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), а также наиболее важный продукт их диссоциации при высоких температурах — радикал PO.

В литературе имеются указания о существовании других соединений фосфора с кислородом: промежуточные продукты окисления фосфора — P<sub>4</sub>O, P<sub>4</sub>O<sub>2</sub> и др. [266, 2851, 369, 1246—1248] и перекисные соединения — PO<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4365, 3717]. Однако эти соединения малоустойчивы, и приведенные в Справочнике данные достаточны для расчета состава и термодинамических свойств системы фосфор — кислород при высоких температурах.

Из соединений фосфора с водородом в Справочнике рассмотрен только радикал PH. Известны при нормальных условиях гидриды фосфора — фосфин PH<sub>3</sub> и дифосфин P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — вещества весьма нестойкие (термодинамические свойства PH<sub>3</sub> и PD<sub>3</sub> приводятся в работах [451, 4365, 3900a и 3314a]). В определенных условиях может существовать малостабильное соединение PH<sub>2</sub> [3361, 3363, 2689a], свойства которого еще не изучены.

Фосфорные кислоты (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HPO<sub>3</sub> и др.) в Справочнике не рассматриваются, поскольку эти соединения известны только в конденсированных состояниях и при испарении полностью разлагаются на пары воды и соответствующий окисел фосфора.

<sup>1</sup> Возможно, существует еще одна аллотропическая модификация фосфора [115], однако свойства ее не изучены.

<sup>2</sup> В работе [3471a] дан систематический обзор литературных данных по теплотам превращения различных кристаллических модификаций фосфора

В Справочнике рассмотрены следующие соединения фосфора со фтором:  $\text{PF}$ ,  $\text{PF}_2$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{POF}_3$  — и соединения фосфора с хлором:  $\text{PCl}$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{POCl}_3$ . Смешанные соединения фосфора с фтором и хлором малостабильны и значительно менее изучены. Приведенные в Справочнике данные достаточны для расчета состава и термодинамических свойств системы фосфор — фтор (или хлор) — кислород.

В Справочнике рассматриваются также простейшие соединения фосфора с азотом —  $\text{PN}$ , серой —  $\text{PS}$  и углеродом —  $\text{CP}$  (см. гл. XXI).

#### § 54. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Р.** Атом фосфора в основном электронном состоянии  $4\text{S}_{3/2}$  имеет следующую электронную конфигурацию:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ .

В табл. 115 приведены уровни энергии атома фосфора, соответствующие указанной электронной конфигурации, согласно справочнику Мур [2941]<sup>1</sup>. Следующее электронное состояние атома фосфора  $4\text{P}_{1/2}$ , соответствующее электронной конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 4s$ , имеет энергию  $55939,23 \text{ см}^{-1}$ . Этот и более высокие уровни энергии атома фосфора в настоящем Справочнике не рассматриваются.

**Р<sub>2</sub>.** Исследованиями спектров двухатомного фосфора установлено, что молекула  $\text{P}_2$  имеет пять стабильных электронных состояний:  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Pi_g$ ,  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $C$  и  $D$  (см. табл. 116).

Наиболее доступной для изучения является система полос  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ , расположенная в области длин волн  $2000 - 3300 \text{ \AA}$ . Впервые она была обнаружена Гейтером [1704] в эмиссионном спектре  $\text{P}_2$ . Анализ колебательной структуры этой системы впервые был выполнен Яковлевой [481], изучавшей на спектрографе средней дисперсии спектры флюоресценции и поглощения паров фосфора. В дальнейшем система полос  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  исследовалась по спектрам испускания  $\text{P}_2$  в работах [2015, 2231, 573, 2031, 2765, 2764, 2766, 3829а, 3389]<sup>2</sup>.

Обстоятельное исследование системы полос  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  было выполнено Герцбергом [2015] на основании данных, полученных им на кварцевом спектрографе и на двухметровом вакуумном спектрографе с дифракционной решеткой, а также по спектрам, полученным Яковлевой [481] и Дженкинсом и Ашли [2231]. В работе [2015] по кантам полос, соответствующих  $v' = 0, 1, \dots, 11$  и  $v'' = 4, 5, \dots, 32$ , были определены колебательные постоянные  $\text{P}_2$  в состояниях  $B^1\Sigma_u^+$  и  $X^1\Sigma_g^+$ , которые приведены в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Полосы, соответствующие  $v' = 10$  и  $11$ , в работе [2015] были получены с разрешенной вращательной структурой для изучения преддиссоциации в системе  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  и определения энергии диссоциации молекулы  $\text{P}_2$  (см. § 56).

Вращательную структуру полос системы  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  в дальнейшем изучали Ашли [573], Г. Герцберг, Л. Герцберг и Милн [2031], Рао [3389], Маре [2764, 2765] и Маре и Ферлегера [2766]. В работах Маре [2764, 2765] и Маре и Ферлегера [2766] было достигнуто

Таблица 115

Уровни энергии атома фосфора

| Номер уровня | Состояние                  |                   | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|----------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация   | терм              |                    |                           |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | $4\text{S}_{3/2}$ | 4                  | 0                         |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | $2\text{D}_{3/2}$ | 4                  | 11361,7                   |
| 2            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | $2\text{D}_{5/2}$ | 6                  | 11376,5                   |
| 3            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | $2\text{P}_{1/2}$ | 2                  | 18722,4                   |
| 4            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | $2\text{P}_{3/2}$ | 4                  | 18748,1                   |

<sup>1</sup> В 1959 г на основании более точных измерений спектра одноатомного фосфора в работе [2791] были несколько уточнены величины энергий уровней атома фосфора. Соответствующие энергетическим уровням 0, 1, 2, 3, 4 атома фосфора (см. табл. 115) значения энергии, согласно данным [2791], равны 0; 11360,9; 11376,4; 18722,65; 18747,95  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

<sup>2</sup> В работе [2034] некоторые полосы системы  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  наблюдались в поглощении.

Принятые значения молекулярных постоянных  $P_2$  и  $PO$ 

| Молекула | Состояние        | $T_e$  | $\omega_e$          | $\omega_e x_e$      | $B_e$   | $\alpha_1$ | $D_0 \cdot 10^6$     | $r_e$  |
|----------|------------------|--|---------------------|---------------------|---------|------------|----------------------|--------|
|          |                  | см <sup>-1</sup>                             |                     |                     |         |            |                      | А      |
| $P_2$    | $X^1\Sigma_g^+$  | 0  | 780,4278            | 2,8038 <sup>а</sup> | 0,30624 | 0,00167    | 0,18854 <sup>б</sup> | 1,885  |
|          | $A^1\Pi_g$       | 34515,34                                     | 618,88              | 2,97 <sup>в</sup>   | 0,27520 | 0,00169    | —                    | 1,9883 |
|          | $B^1\Sigma_u^+$  | 46939,83                                     | 475,2217            | 2,6035 <sup>г</sup> | 0,24166 | 0,00165    | —                    | 2,122  |
|          | $C^e$            | 59480  | 626 <sup>д</sup>    | —                   | —       | —          | —                    | —      |
|          | $D^e$            | 66330  | 690                 | 3,5                 | —       | —          | —                    | —      |
| $PO$     | $X^2\Pi_r$       | 0 <sup>ж</sup>                               | 1233,42             | 6,57                | 0,7331  | 0,0055     | 1,03 <sup>б</sup>    | 1,4730 |
|          | $A^2\Sigma^+$    | 19500 <sup>з</sup> , и                       | 1400 <sup>д</sup>   | —                   | —       | —          | —                    | —      |
|          | $B^2\Sigma^+$    | 30841,61                                     | 1166,2              | 14,10               | 0,7476  | 0,0088     | —                    | 1,462  |
|          | $C^2\Sigma^+$    | 40406,77                                     | 1391,16             | 6,99                | 0,7801  | 0,0054     | —                    | 1,4313 |
|          | $D^2\Sigma^+$    | 47235  | 750                 | 5                   | —       | —          | —                    | —      |
|          | $E(^2\Delta)^к$  | 48718 <sup>з</sup><br>48745 <sup>з</sup>     | ≤1160               | —                   | —       | —          | —                    | —      |
|          | $E'(^2\Delta)^к$ | 48757,5 <sup>з</sup><br>48854,7 <sup>з</sup> | 1301                | —                   | —       | —          | —                    | —      |
|          | $F^e$            | 53323,1 <sup>з</sup>                         | 1457,6 <sup>д</sup> | —                   | 0,792   | 0,008      | —                    | 1,420  |

<sup>а</sup>  $\omega_e y_e = -0,00533$  см<sup>-1</sup>.<sup>б</sup> Вычислено по формуле (I.36a).<sup>в</sup> Вычислено по формуле (I.38), в которой принято  $\omega_e \cong \Delta G_{1/2}$ .<sup>г</sup>  $\omega_e y_e = 0,0235$  см<sup>-1</sup>.<sup>д</sup> Приведено значение  $\Delta G_{1/2}$ .<sup>е</sup> Тип состояния неизвестен.<sup>ж</sup>  $A_0 = 224,03$ ,  $p = 0,0073$  см<sup>-1</sup>.<sup>з</sup> Приведено значение  $T_0$ .<sup>и</sup> Оценка.<sup>к</sup> Тип состояния не установлен однозначно.

наилучшее разрешение вращательной структуры полос, позволившее исследовать возмущения вращательных уровней в состоянии  $B^1\Sigma_u^+$  и с большой точностью определить значения вращательных постоянных  $P_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  и  $B^1\Sigma_u^+$ .

Систему полос  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  Маре [2764, 2765] и Маре и Ферлегер [2766] получили в третьем и четвертом порядках вогнутой дифракционной решетки с дисперсией в 0,85 и 0,65 Å/мм, соответственно. В работе [2765] были проанализированы 13 полос (5—20, 5—21, 6—21, 6—23, 7—23, 7—24, 8—27, 8—28, 9—29, 10—29, 10—31, 11—31) и в работе [2764] — 12 полос (3—16, 4—17, 4—18, 6—22, 7—27, 8—25, 8—26, 8—29, 9—27, 9—30, 10—30, 11—32). В работе [2766] по результатам измерений Г. Герцберга, Л. Герцберг и Милна [2031] определены нулевые линии полос 0—5, 0—6, 0—7, 2—15 и 3—16. На основании всех этих результатов Маре и Ферлегер [2766] вычислили энергию возбуждения электронного состояния  $B^1\Sigma_u^+$  и значения колебательных постоянных  $P_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  и  $B^1\Sigma_u^+$ . Последние незначительно отличаются от значений соответствующих величин, найденных Герцбергом [2015] по кантам полос. Значения колебательных и вращательных постоянных  $P_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  и  $B^1\Sigma_u^+$ , определенные Маре и Ферлегером [2766], приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 116.

В 1958 г. Дуглас и Рао [1379] обнаружили существование у молекулы  $P_2$  стабильного электронного состояния  $A^1\Pi_g$ , имеющего меньшую энергию возбуждения, чем состояние  $B^1\Sigma_u^+$ . Эти исследователи получили эмиссионный спектр паров фосфора (находящихся в незначительном количестве в гелии) на приборе с дисперсией в  $0,32 \text{ \AA/мм}$ . При этом среди большого числа полос системы  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  было обнаружено пять ранее не наблюдававшихся интенсивных полос  $1-0, 0-0, 0-1, 0-2$  и  $0-3$ , принадлежащих системе  $A^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ . В работе [1379] была детально проанализирована вращательная структура указанных пяти полос и определены положения отдельных линий до  $J = 65$ . На основании проведенного анализа Дуглас и Рао вычислили молекулярные постоянные  $P_2$  в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  и  $A^1\Pi_g$ . Найденные в работе [1379] значения молекулярных постоянных  $P_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  близки к значениям соответствующих постоянных, которые приведены в табл. 116 ( $\omega_e = 780,89$ ,  $\omega_e x_e = 2,820$ ,  $\omega_e y_e = -0,00511$ ,  $B_e = 0,30359$ ,  $\alpha_1 = 0,001477$ ,  $\alpha_2 = -3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ,  $r_e = 1,8931 \text{ \AA}$ ).

Постоянные  $P_2$  в состоянии  $A^1\Pi_g$ , определенные Дугласом и Рао, приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 116.

В отличие от ранее проводившихся исследований спектра  $P_2$ , Дуглас и Рао [1379] проанализировали полосы, соответствующие переходам на низшие уровни колебательной энергии состояния  $X^1\Sigma_g^+$  ( $v'' = 0, 1, 2, 3$ )<sup>1</sup>. Поэтому найденные в работе [1379] значения колебательных постоянных  $P_2$  для состояния  $X^1\Sigma_g^+$  точнее аппроксимируют экспериментальные значения низших уровней колебательной энергии этого состояния, чем постоянные, определенные Герцбергом [2015] и Маре и Ферлегером [2766]. Значения  $G(v)$  для высоких уровней колебательной энергии  $P_2$  ( $v > 10$ ) в основном электронном состоянии аппроксимируются одинаково удовлетворительно колебательными постоянными, предложенными в работах [2015, 2766, 1379]. Экстраполяция уровней колебательной энергии  $P_2$  к диссоциационному пределу на основании колебательных постоянных, рекомендованных Герцбергом [2015], ведет к значениям  $v_{\max} = 106$  и  $G_0(106) = 44\,487 \text{ см}^{-1}$ , тогда как колебательным постоянным, найденным Дугласом и Рао [1379], соответствуют  $v_{\max} = 107$  и  $G_0(107) = 44\,343 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментальное значение энергии диссоциации  $P_2$ , основанное на исследовании преддиссоциации, выполненном Герцбергом [2015], равно  $40\,590 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  (см. § 56).

Для молекул изостерических  $P_2$  ( $N_2$ ,  $PN$ ,  $SiS$ ,  $AlCl$ ) также известны электронные состояния  $^1\Pi$ , аналогичные электронному состоянию  $A^1\Pi_g$  молекулы  $P_2$ , открытому Дугласом и Рао [1379]. Однако для ряда из них ( $N_2$ ,  $SiS$ ,  $AlCl$ ) известны электронные состояния с меньшей энергией возбуждения. Поэтому не исключена возможность существования стабильных электронных состояний  $P_2$  с меньшей энергией возбуждения, чем  $A^1\Pi_g$ , не обнаруженных еще в спектре этой молекулы.

Эмиссионный спектр  $P_2$  в шумановской области исследовал Дресслер [1402, 1403]. Им были найдены две новые системы, расположенные в интервалах длин волн  $1680-1760$  и  $1500-1530 \text{ \AA}$ . По кантам  $R$ -ветвей полос этих систем Дресслер установил, что они соответствуют переходам с неизвестных ранее электронных состояний  $P_2$  с высокими энергиями возбуждения (состояния  $C$  и  $D$ ) в основное электронное состояние  $X^1\Sigma_g^+$ . Данные, полученные Дресслером для этих электронных состояний  $P_2$ , приведены в табл. 116.

**РО.** Основным электронным состоянием молекулы  $PO$  является состояние  $^2\Pi_r$ . Известно существование семи стабильных возбужденных электронных состояний (см. табл. 116), из которых только два состояния,  $B^2\Sigma^+$  и  $C^2\Sigma^+$ , изучены столь же обстоятельно, как и основное. Системы полос  $PO$  наблюдались в видимой области спектра ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ ,  $E - B^2\Sigma^+$ ,  $E' - B^2\Sigma^+$ ), в ультрафиолетовой области ( $B^2\Sigma - X^2\Pi_r$ , или  $\beta$ -система,  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ , или  $\gamma$ -система) и в шумановской области ( $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ ,  $E - X^2\Pi_r$ ,  $F - X^2\Pi_r$ ).

<sup>1</sup> Впервые переходы на низшие уровни колебательной энергии состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $P_2$  наблюдал Срирамамурти [3829a] при изучении системы полос  $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  в эмиссионном спектре  $P_2$ . Ему удалось измерить канты полос этой системы, соответствующие  $v' = 1-11$  и  $v'' = 0-6$ . Однако работа [3829a] в литературе осталась незамеченной и полученные в ней данные не использовались для вычисления колебательных постоянных молекулы  $P_2$ .

Молекулярные постоянные РО в основном электронном состоянии определялись при исследованиях  $\beta$ - и  $\gamma$ -систем полос. Впервые эти системы полос наблюдали Гейтер [1704] и Петрикалн [3230, 3231], которые обратили внимание на большое их сходство с  $\beta$ - и  $\gamma$ -системами полос NO, вследствие чего в литературе за ними закрепились такие же наименования. В дальнейшем  $\beta$ -систему полос РО исследовали Керри, Л. Герцберг и Г. Герцберг [1235], Раманадхам, Рао и Састри [3351], Дресслер [1402] и Сингх [3747],  $\gamma$ -систему — Гхош и Болл [1705], Сен-Гупта [3684] и Рао [3397]. С наибольшим разрешением  $\beta$ - и  $\gamma$ -системы полос РО были получены в работах [3747, 3397] на приборах с дисперсией в 0,35 Å/мм. В  $\beta$ -системе [3747] вращательную структуру удалось проанализировать только для трех полос (0—0, 0—1 и 1—1), тогда как в  $\gamma$ -системе [3397] анализ вращательной структуры был выполнен для семи полос (0—0, 0—1, 1—0, 1—2, 2—1, 2—3, 2—4). Найденные Рао [3397] значения молекулярных постоянных РО в состоянии  $X^2\Pi$ , приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 116. Они находятся в хорошем согласии со значениями соответствующих величин, найденными Сингхом [3747] в результате анализа вращательной структуры трех полос  $\beta$ -системы<sup>1</sup>. Близкие значения колебательных постоянных ( $\omega_e = 1232,5$ ,  $\omega_e x_e = 6,5$  см<sup>-1</sup>) были найдены Дресслером [1402] на основании измерений кантов и анализа контуров 24 полос  $\beta$ -системы. Менее точные значения колебательных постоянных РО в состоянии  $X^2\Pi$ , определялись ранее в работах [1235, 3351, 1705] по кантам полос  $\beta$ - и  $\gamma$ -систем. До опубликования работ [3397, 3747] вращательные постоянные РО в состоянии  $X^2\Pi$ , были известны только на основании анализа вращательной структуры полос  $\gamma$ -системы, проведенного Сен-Гуптой [3684]. Значения вращательной постоянной  $B_e$ , найденные Сен-Гуптой ( $B_e(^2\Pi_{1/2}) = 0,7613$ ,  $B_e(^2\Pi_{3/2}) = 0,7645$  см<sup>-1</sup>) намного отличаются от значений, полученных Рао [3397] и Сингхом [3747]. Рао показал, что это различие обусловлено систематическими погрешностями, допущенными в работе [3684] при определении положений отдельных линий в полосах  $\gamma$ -системы и при проведении анализа их вращательной структуры.

Румпф [3567] наблюдал в спектре зеленого свечения, сопровождающего холодное окисление фосфора, систему полос, расположенную в области 3260—6500 Å. Он измерил положения кантов 14 полос этой системы и формально расположил их в две схемы Деландра, которые посредством сдвига примерно на 530 см<sup>-1</sup> могут быть совмещены друг с другом. Поэтому Румпф предположил, что наблюдавшиеся им полосы РО обусловлены переходами из двух близких электронных состояний ( $\nu_{00} = 19024$  и 19571 см<sup>-1</sup>) в основное состояние. Это предположение Румпфа о возможности существования двух близких электронных состояний РО с энергией возбуждения около 19000 см<sup>-1</sup> ненадежно, так как спектр РО в работе [3567] был получен на приборе с низкой дисперсией и его анализ проводился формально, без учета того, что вследствие расщепления состояния  $X^2\Pi$ , в спектре РО имеются полосы с различным оттенением кантов.

Аналогичные недочеты при исследовании  $\beta$ -системы РО в работе [3351] привели ее авторов к выводу о том, что верхним состоянием этой системы являются два близких электронных состояния  $^2\Sigma$  и  $^2\Pi$  с энергиями возбуждения  $T_e = 30260,8$  и 30606,5 см<sup>-1</sup>. В действительности верхним состоянием  $\beta$ -системы полос РО является состояние  $B^2\Sigma^+$  с энергией возбуждения  $T_e = 30841,61$  см<sup>-1</sup>, как это было показано Дресслером [1402] и Сингхом [3747]. Сравнение с другими двухатомными молекулами, электронные оболочки которых близки по структуре к электронной оболочке РО, не дает никаких оснований предполагать, что молекула РО имеет два близких электронных состояния с энергиями возбуждения порядка 19 000 см<sup>-1</sup>. Молекула SiF наиболее близка к молекуле РО по строению электронной оболочки. Согласно данным табл. 201, первым возбужденным электронным состоянием молекулы SiF является состояние  $A^2\Sigma^+$  со значением  $T_e = 22858,4$  см<sup>-1</sup>, которому, по-видимому, соответствует электронное состояние РО с энергией возбуждения около 19 000 см<sup>-1</sup>, открытое Румпфом.

В настоящем Справочнике принимается, что первым возбужденным электронным состоянием молекулы РО является состояние  $A^2\Sigma^+$  по аналогии с  $A^2\Sigma^+$ -состоянием SiF с энер-

<sup>1</sup> В работе [3747] для состояния  $X^2\Pi$ , молекулы РО определены значения следующих величин (в см<sup>-1</sup>):  $\Delta G_{1/2} = 1220,32$ ,  $B_e = 0,7348$ ,  $\alpha^1 = 0,0055$ ,  $A = 223,99$ ,  $\rho = 0,0077$ .

гией возбуждения  $T_0 = 19\,500 \pm 500 \text{ см}^{-1}$ . Последняя величина оценена на основании сравнения значений  $\nu_{00}$ , найденных для этого состояния Румпфом [3567] (см. выше), со значениями величин  $T_e$ , приписанных в работе [3351] состоянию  $B^2\Sigma^+$ , и значения  $T_e$  для состояния  $B^2\Sigma^+$ , найденного в работах [1402, 3747]<sup>1</sup>. Значение  $\Delta G_{1/2}$  молекулы РО в состоянии  $A^2\Sigma^+$ , приведенное в табл. 116, определено Румпфом [3567] на основании выполненного им анализа колебательной структуры системы полос  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ .

Молекулярные постоянные РО в электронном состоянии  $B^2\Sigma^+$ , приведенные в табл. 116, основаны на результатах анализа вращательной структуры полос  $0-0, 0-1, 1-1$   $\beta$ -системы, полученных Сингхом [3747], и на результатах анализа колебательной структуры этой системы, выполненного Дресслером [1402]<sup>2</sup>.

Приведенные в табл. 116 значения колебательных постоянных РО в состоянии  $B^2\Sigma^+$  вычислены Дресслером по приближенным значениям нулевых линий 24 полос  $\beta$ -системы в пре-красном согласии со значением  $\Delta G_{1/2} = 1137,41 \text{ см}^{-1}$ , полученным Сингхом. Значения остальных постоянных РО в состоянии  $B^2\Sigma^+$ , приведенные в табл. 116, основаны на результатах анализа Сингха.

Приведенные в табл. 116 значения молекулярных постоянных РО в состоянии  $C^2\Sigma^+$  определены Рао [3397] на основании анализа вращательной структуры полос  $\gamma$ -системы. Ранее колебательные постоянные РО в состоянии  $C^2\Sigma^+$  ( $\omega'_e = 1391,0$ ,  $\omega'_e x'_e = 7,65 \text{ см}^{-1}$ ) определялись по кантам полос  $\gamma$ -системы Гхошем и Боллом [1705] и вращательные постоянные ( $B_e = 0,8121$ ,  $\alpha_1 = 0,0056 \text{ см}^{-1}$ ) — Сен-Гуптой [3684]. Большое отличие значений вращательной постоянной  $B_e$ , найденных для РО в состоянии  $C^2\Sigma^+$  в работах [3684, 3397], обусловлено ошибками в измерениях и анализе вращательной структуры  $\gamma$ -системы полос РО, допущенными в работе [3684].

Электронные состояния молекулы РО с более высокими энергиями возбуждения (состояния  $D^2\Sigma^+$ ,  $E$ ,  $E'$  и  $F$ ) были обнаружены Дресслером [1402] и Дурга и Рао [1422] при исследовании спектра РО в шумановской и в видимой областях спектра. В интервалах длин волн 1970—2140, 2050—2170 и 1820—1930 Å Дресслером были найдены три дублетные системы полос РО, соответствующие переходам с ранее не исследованных возбужденных состояний РО в основное состояние  $X^2\Pi_r$ . Тип этих электронных состояний Дресслер не смог определить вследствие низкой дисперсии прибора. Он обозначил их буквами  $C$ ,  $D$  и  $E$ . В табл. 116 соответствующие состояния обозначены буквами  $D$ ,  $E$  и  $F$ . Приведенные в табл. 116 данные о состояниях  $D$  и  $F$  получены Дресслером на основании анализа полос систем  $D \rightarrow X^2\Pi_r$  и  $F \rightarrow X^2\Pi_r$ . Вопрос о типе электронных состояний  $D$ ,  $E$  и  $F$  в работе [1402] не обсуждался. В табл. 116 принято, что  $D$ -состояние молекулы РО является  $^2\Sigma^+$ -состоянием на основании аналогии с соответствующим состоянием SiF (см. табл. 201). Приведенные в табл. 116 молекулярные постоянные РО в двух близких дублетных возбужденных состояниях  $E$  и  $E'$  получены Дурга и Рао [1422] в результате анализа систем полос  $E \rightarrow B^2\Sigma^+$  и  $E' \rightarrow B^2\Sigma^+$ , расположенных в видимой области спектра. По мнению авторов работы [1422], состояния  $E$  и  $E'$  являются  $^2\Delta$ -состояниями.

**РН.** Спектр молекулы РН весьма сходен со спектром NH, но изучен значительно менее полно. Как и в случае NH, основным электронным состоянием РН является состояние  $X^3\Sigma^-$ . На основании изучения спектра установлено существование двух возбужденных электронных состояний РН:  $b^1\Sigma$  и  $A^3\Pi_i$ . По аналогии с NH в настоящем Справочнике принимается, что молекула РН может существовать также в возбужденных электронных состояниях  $a^1\Delta$  и  $c^1\Pi$ .

Спектр молекулы РН детально исследован в области длин волн 3200—3500 Å, в которой расположены полосы  $1 \leftarrow 0$  [2586a] и  $0 \rightarrow 0$  [1704, 3210, 2191, 2192] системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$ . Менее детально спектр РН исследован в видимой области (5000—5700 Å), где располагается система полос  $b^1\Sigma^- - X^3\Sigma^-$  [2670]. Для молекулы РD исследована только полоса  $0-0$  системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  [2191, 2192].

<sup>1</sup> Вывод о том, что верхнее состояние системы полос РО, наблюдавшихся Румпфом, является состоянием  $^2\Sigma^+$ , принимается также в работе Уолша [4146].

<sup>2</sup> В книге Герцберга [2020] и в справочнике [649] дано неверное отнесение типа этого электронного состояния и приводятся ошибочные значения колебательных постоянных, полученные в работе [1235].

Принятые значения молекулярных постоянных РН, РF, РCl, РS и РN

| Молекула | Состояние       | $T_0$                | $\omega_e$           | $\omega_e x_e$  | $B_e$             | $\alpha_1$           | $D_0 \cdot 10^6$   | $r_e$             |
|----------|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
|          |                 | $см^{-1}$            |                      |                 |                   |                      |                    |                   |
| РН       | $X^3\Sigma^-$   | 0 <sup>а</sup>       | 2390 <sup>б</sup>    | 42 <sup>б</sup> | 8,554             | 0,284                | 430                | 1,4208            |
|          | $a(^1\Delta)^B$ | 9000 <sup>б</sup>    | —                    | —               | —                 | —                    | —                  | —                 |
|          | $b_1\Sigma^-$   | 17860                | —                    | —               | 8,0 <sup>г</sup>  | —                    | —                  | —                 |
|          | $A^3\Pi_i$      | 29321,9 <sup>д</sup> | 1833,78 <sup>е</sup> | —               | 8,2619            | 0,4728               | 570 <sup>ж</sup>   | 1,447             |
|          | $c(^1\Pi)^B$    | 40000 <sup>б</sup>   | —                    | —               | —                 | —                    | —                  | —                 |
| РF       | $X(^3\Sigma)^B$ | 0                    | 830 <sup>б</sup>     | —               | 0,56 <sup>б</sup> | —                    | —                  | 1,60 <sup>б</sup> |
| РCl      | $X(^3\Sigma)^B$ | 0                    | 540 <sup>б</sup>     | —               | 0,24 <sup>б</sup> | —                    | —                  | 2,05 <sup>б</sup> |
| РS       | $X^2\Pi_r$      | 0 <sup>з</sup>       | 739,5                | 3,0             | 0,29 <sup>г</sup> | —                    | 0,178 <sup>и</sup> | 1,92 <sup>к</sup> |
|          | $A(^2\Delta)^B$ | 22170<br>22270       | 510                  | —               | —                 | —                    | —                  | —                 |
|          | $B(^2\Pi)^B$    | 34687                | 535,5                | 3,5             | 0,26 <sup>г</sup> | —                    | —                  | 2,03 <sup>к</sup> |
| РН       | $X^1\Sigma^+$   | 0                    | 1337,24              | 6,983           | 0,78621           | $5,57 \cdot 10^{-3}$ | 1,09 <sup>и</sup>  | 1,4869            |
|          | $A^1\Pi$        | 39688,52             | 1103,09              | 7,222           | 0,73071           | $6,63 \cdot 10^{-3}$ | 1,29 <sup>и</sup>  | 1,5424            |

<sup>а</sup>  $\varepsilon = +0,733$ ;  $\gamma = -0,078$   $см^{-1}$ .<sup>б</sup> Оценка.<sup>в</sup> Тип состояния не установлен однозначно.<sup>г</sup> Приведено значение постоянной  $B_0$ .<sup>д</sup>  $A_0 = -115,67$   $см^{-1}$ .<sup>е</sup> Приведено значение  $\Delta G_{1/2}$ .<sup>ж</sup>  $D_e = 5,23 \cdot 10^{-4}$ ;  $\beta_1 = 0,85 \cdot 10^{-4}$   $см^{-1}$ .<sup>з</sup>  $A_0 \cong 321,4$   $см^{-1}$ .<sup>и</sup> Вычислено по формуле (I.36a).<sup>к</sup> Приведено значение  $r_0$ .

Принятые в Справочнике значения колебательных постоянных РН в состоянии  $X^3\Sigma^-$  (см. табл. 117) оценены Хачкурузовым [441] по графикам зависимости соответствующих постоянных молекул двухатомных гидридов от числа электронов во внешней электронной оболочке. В сводке Герцберга [2020] и в справочнике [649] приводится только значение  $\omega_0 \cong 2380$   $см^{-1}$ , оцененное Пирсом [3210] при помощи приближенного соотношения (I.36a). Приведенные в табл. 117 значения вращательных постоянных РН в состоянии  $X^3\Sigma^-$  вычислены в работе [441] при помощи соотношений (I.43) на основании значений постоянной  $B_0$  молекул РН и РD, полученных Ишаком и Пирсом [2191, 2192] в результате анализа вращательной структуры полосы 0—0 системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$ . В этих исследованиях были определены также значения постоянных  $D_0$ ,  $\varepsilon$  и  $\gamma$ , приведенные в табл. 117 для  $X^3\Sigma^-$ -состояния РН.

На основании аналогии с молекулой NH в настоящем Справочнике принято, что первым возбужденным электронным состоянием РН является состояние  $^1\Delta$  с энергией возбуждения около 9000  $см^{-1}$  (см. табл. 99 и 117). Погрешность принятого значения энергии возбуждения  $a^1\Delta$ -состояния РН оценивается в  $\pm 1000$   $см^{-1}$ .

Результаты исследования спектра испускания РН в видимой области [2670] и сравнение с системой электронных состояний молекулы NH (см. табл. 99) свидетельствуют о том, что вторым возбужденным электронным состоянием молекулы РН является состояние  $^1\Sigma^-$  с энергией возбуждения 17 860  $см^{-1}$  (см. табл. 117). Спектр испускания РН в видимой области был обнаружен Лудламом [2670] при исследовании спектра пламени смеси паров белого фосфора с водородом. В области длин волн 5000—5700 Å он наблюдал три диффузные полосы с центрами при 19 615, 19 044 и 17 860  $см^{-1}$ . На основании проведенного в работе [2670]

частичного анализа вращательной структуры было найдено, что эти полосы обусловлены переходами РН из состояния  ${}^4\Sigma^-$  в состояние  $X^3\Sigma^-$ . Однако анализ колебательной структуры системы  $b^1\Sigma^- - X^3\Sigma^-$  в работе [2670] провести не удалось. Приведенное в табл. 117 значение постоянной  $B_0$  молекулы РН в состоянии  $b^1\Sigma^-$  основано на результатах анализа вращательной структуры полос этой системы [2670]. Погрешность его составляет  $\pm 0,08 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность принятого в табл. 117 значения энергии возбуждения  $b^1\Sigma^-$ -состояния РН оценивается в  $\pm 1000 \text{ см}^{-1}$ .

Молекулярные постоянные РН в состоянии  $A^3\Pi_i$  определялись в работах [3210, 1741, 1006, 2191, 2192] на основании анализа вращательной структуры полосы 0—0 системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  и в работе [2586a] — на основании анализа вращательной структуры полос 1—0 и 0—0 той же системы. Пирсом [3210] были проанализированы 27 ветвей полосы 0—0, соответствующих переходам между состояниями  $A^3\Pi_i$  и  $X^3\Sigma^-$ , и найдено, что  $A^3\Pi_i$ -состояние РН по типу спин-орбитальной связи является промежуточным между случаями Гунда *a* и *b*. Приведенное в табл. 117 значение энергии возбуждения состояния  $A^3\Pi_i$  есть  $\nu_{00}$  линии  $Q_2(1)$  полосы 0—0, найденное для системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  в работе [3210]. Величина постоянной спин-орбитальной связи РН в состоянии  $A^3\Pi_i$  с наибольшей точностью была определена Леги [2586a] на основании анализа вращательной структуры полос 1—0 и 0—0 системы  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  и учета возмущений в положении уровней энергии РН в состоянии  $A^3\Pi_i$ , вызванных влиянием других электронных состояний. Приведенные в табл. 117 значения молекулярных постоянных РН в состоянии  $A^3\Pi_i$  приняты по данным, рекомендованным в работе [2586a].

В табл. 117 указывается на существование возбужденного электронного состояния  $c^1\Pi$  с энергией возбуждения порядка  $40\,000 \text{ см}^{-1}$ . Существование этого электронного состояния РН принимается в настоящем Справочнике на основании аналогии с NH (см. табл. 99). Погрешность приведенного в табл. 118 значения энергии возбуждения  $c^1\Pi$ -состояния РН может быть оценена в  $\pm 1000 \text{ см}^{-1}$ .

**PF, PCl.** Спектры молекул PF и PCl не наблюдались<sup>1</sup>. Тем не менее сопоставление результатов анализов спектров других двухатомных молекул позволяет предсказать тип основного электронного состояния PF и PCl и вероятные значения молекулярных постоянных.

Основное электронное состояние молекул PF и PCl должно быть того же типа, что и у изостерических молекул  $O_2$ , SO,  $S_2$ , NH, NF и РН, т. е. оно должно быть состоянием  ${}^3\Sigma$ .

Сравнение молекулярных постоянных двухатомных фторидов и хлоридов элементов II и III периодов, а также привлечение экспериментальных данных для соответствующих связей в многоатомных фторидах и хлоридах тех же элементов позволяет предполагать, что частоты колебаний и межатомные расстояния молекул PF и PCl близки, соответственно, к значениям этих величин у молекул SiF и SiCl (см. табл. 210) и, во всяком случае, должны иметь промежуточные значения между значениями соответствующих постоянных для SiF и SF в случае PF и SiCl и SCl в случае PCl. Определенные таким образом значения постоянных  $\omega_e$  и  $r_e$  молекул PF и PCl приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 117.

Погрешности приведенных в табл. 117 значений  $\omega_e$  молекул PF и PCl оцениваются в  $\pm 30 \text{ см}^{-1}$  и значений  $r_e$  — в  $\pm 0,02$  и  $\pm 0,5 \text{ \AA}$ , соответственно.

**PS.** Полосы молекулы PS впервые наблюдали Дресслер и Мишер [1403] в спектре разряда через гелий, содержащий малые добавки паров  $P_4S_3$ . Исследование спектра PS выполнено Дресслером [1402] на приборе средней дисперсии. В работе [1402] описаны две системы дублетных полос PS, расположенные в областях длин волн  $2720-3090$  и  $4240-5940 \text{ \AA}^2$ . Дресслер измерил кванты полос этих систем (соответствующие  $\nu' \leq 5$  и  $\nu'' \leq 7$ ) и расстояния между квантами. На основании этих данных он проанализировал колебательную структуру обеих систем и нашел, что нижнее состояние PS в обеих системах идентичное. Дресслер указывает, что это состояние должно быть основным электронным состоянием

<sup>1</sup> Безуспешная попытка получить эмиссионные полосы PF, PCl и PBr в спектре высокочастотного разряда через  $PF_3$ ,  $PCl_3$  и  $PBr_3$  предпринималась Хауэллом и Рочестером [2139].

<sup>2</sup> Эти системы полос Дресслер обозначил как системы  $C \rightarrow X$  и  $B \rightarrow X$ .

$X^2\Pi$  молекулы PS. Он определил приближенную величину постоянной спин-орбитального взаимодействия PS в состоянии  $X^2\Pi$ , а также провел частичный анализ вращательной структуры полос одной из систем. Найденные Дресслером в работе [1402] значения молекулярных постоянных приведены в табл. 117.

Основным электронным состоянием молекулы PS должно быть состояние  $^2\Pi_r$ , поскольку именно таким является основное состояние всех изостерических молекул (PO, NO, NS, SiF, CCl, SiH и др.). Типы возбужденных электронных состояний PS, переходы с которых в состояние  $X^2\Pi_r$  наблюдались в работе [1402], в этой работе не определялись. В настоящем Справочнике эти состояния рассматриваются как состояния  $A^2\Delta$  и  $B^2\Pi$  на основании аналогии с молекулой NS (см. табл. 99).

PN. Основным электронным состоянием молекулы PN является состояние  $X^1\Sigma$ . В спектре PN исследована только одна система полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , расположенная в области длин волн 2400—3000 Å. В испускании эту систему полос исследовали Керри, Л. Герцберг и Г. Герцберг [1235] и Гхош и Датта [1706], а в поглощении — Муре, Розен и Ветров [2964].

Наиболее обстоятельное исследование системы полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  молекулы PN выполнили Керри, Л. Герцберг и Г. Герцберг [1235] по спектрограммам, полученным в первом и во втором порядках дифракционной решетки со средней дисперсией в 5,7 и 2,8 Å/мм. Авторы работы [1235] наблюдали 32 полосы системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , соответствующие  $v' \leq 9$  и  $v'' \leq 10$ . Вращательная структура была полностью разрешена и проанализирована только для шести полос (0—0, 0—1, 0—2, 1—0, 1—2 и 1—3), для остальных 26 полос в работе [1235] были измерены лишь положения кантов. Эти результаты позволили авторам работы [1235] вычислить вращательные постоянные PN в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  и определить нулевые линии полос с неразрешенной вращательной структурой<sup>1</sup>.

Результаты исследования системы полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  молекулы PN, полученные Керри, Л. Герцберг и Г. Герцбергом, были подтверждены в работах [1706, 2964], в которых эта система полос была получена со значительно меньшим разрешением, чем в работе [1235]. Гхош и Датта [1706] измерили канты 23 полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  молекулы PN в испускании и провели анализ ее колебательной структуры. Муре, Розен и Ветров [2964] исследовали спектр поглощения паров паранитрида фосфора ( $P_nN_n$ , тв.) в области длин волн 2000—8000 Å, в котором наблюдали полосы 0—0, 0—1, 1—0 и 2—1 системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  молекулы PN. В работе [2964] была доказана правильность предположения авторов работ [1235, 1706] о том, что состояние  $X^1\Sigma$  является основным электронным состоянием молекулы PN.

В настоящем Справочнике для состояний  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  молекулы PN приняты значения молекулярных постоянных, найденные Керри, Л. Герцберг и Г. Герцбергом [1235], которые приводятся в табл. 117. Идентичные значения молекулярных постоянных рекомендованы в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649].

**Р<sub>4</sub>.** Молекула Р<sub>4</sub> имеет структуру правильного тетраэдра, в вершинах которого расположены четыре атома фосфора (точечная группа симметрии  $T_d$ ). Структура молекулы Р<sub>4</sub> установлена в результате анализа спектров фосфора (белого фосфора [1903], раствора белого фосфора в CS<sub>2</sub> [1903, 764], жидкого фосфора [4078] и его паров [1903]) и электронографических исследований [2817].

Молекула Р<sub>4</sub> имеет три основные частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  типов симметрии A, E и  $F_2$ . В спектре комбинационного рассеяния активны все три частоты ( $\nu_1$  — поляризована,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  — деполаризованы). В инфракрасном спектре активна только частота  $\nu_3$ .

Спектр комбинационного рассеяния жидкого фосфора был исследован Венкатесвараном [4078], который определил значения всех трех основных частот молекулы Р<sub>4</sub>, приведенные в табл. 118. Спектр комбинационного рассеяния паров фосфора не исследовался.

Инфракрасный спектр паров фосфора был получен Гутовским и Гофманом [1903] на призмном спектрометре в области 400—1200  $cm^{-1}$ , в которой они наблюдали пять полос поглощения с максимумами при 464,5, 910, 1075, 1150 и 1173  $cm^{-1}$ , отождествленными ими со сле-

<sup>1</sup> Точность определения нулевых линий полос PN с разрешенной вращательной структурой в работе [1235] оценивается в  $\pm 0,08 cm^{-1}$ , а для полос с неразрешенной вращательной структурой — в  $\pm 0,6 cm^{-1}$ .

дующими основными частотами молекулы  $P_4$ :  $\nu_3$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$  и  $2\nu_2 + \nu_3$ <sup>1</sup>. В работах [1903, 764] исследовался инфракрасный спектр белого фосфора и раствора белого фосфора в  $CS_2$ . Результаты этих исследований подтвердили значения основных частот молекулы  $P_4$ , определенные в работе [4078] и принятые в настоящем Справочнике. Писториус [32506] на основании данных работ [4078] и [1903] о величинах основных частот, обертонов и составных частот молекулы  $P_4$  вычислил приближенные значения  $\omega_1 + 2x_{11} + x_{12} = 604 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_2 + \frac{1}{2}x_{12} = 381 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_3 = 506 \text{ см}^{-1}$ .

Основным структурным параметром тетраэдрической молекулы  $P_4$  является длина связи  $P - P$ . Электронографическое исследование паров фосфора, выполненное Максвеллом, Хендриксом и Мозли [2817], привело к значению  $r_{P-P} = 2,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , в дальнейшем не уточнявшемуся. Оно использовано при вычислении произведения главных моментов инерции молекулы  $P_4$ , приведенного в табл. 118.

Таблица 118

Принятые значения молекулярных постоянных  $P_4$ ,  $P_4O_6$ ,  $P_4O_8$  и  $P_4O_{10}$

| Постоянная   | $P_4$  | $P_4O_6$ | $P_4O_8$          | $P_4O_{10}$       |
|--|--------|----------|-------------------|-------------------|
| $\nu_1, \text{ см}^{-1}$                               | 606(1) | 613(1)   | —                 | 424(1)            |
| $\nu_2, \text{ см}^{-1}$                               | 363(2) | 613(1)   | —                 | 721(1)            |
| $\nu_3, \text{ см}^{-1}$                               | 465(3) | 465(2)   | —                 | 1417(1)           |
| $\nu_4, \text{ см}^{-1}$                               | —      | 1029(2)  | —                 | 278(2)            |
| $\nu_5, \text{ см}^{-1}$                               | —      | 370(3)   | —                 | 650(2)            |
| $\nu_6, \text{ см}^{-1}$                               | —      | 568(3)   | —                 | 952(2)            |
| $\nu_7, \text{ см}^{-1}$                               | —      | 302(3)   | —                 | 300(3)            |
| $\nu_8, \text{ см}^{-1}$                               | —      | 407(3)   | —                 | 450(3)            |
| $\nu_9, \text{ см}^{-1}$                               | —      | 643(3)   | —                 | 600(3)            |
| $\nu_{10}, \text{ см}^{-1}$                            | —      | 919(3)   | —                 | 257(3)            |
| $\nu_{11}, \text{ см}^{-1}$                            | —      | —        | —                 | 329(3)            |
| $\nu_{12}, \text{ см}^{-1}$                            | —      | —        | —                 | 559(3)            |
| $\nu_{13}, \text{ см}^{-1}$                            | —      | —        | —                 | 764(3)            |
| $\nu_{14}, \text{ см}^{-1}$                            | —      | —        | —                 | 1033(3)           |
| $\nu_{15}, \text{ см}^{-1}$                            | —      | —        | —                 | 1386(3)           |
| $I_A I_B I_C, 10^{-117} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ | 15 803 | 478 500  | $1,23 \cdot 10^6$ | $3,00 \cdot 10^6$ |
| $\sigma$   | 12     | 12       | 2                 | 12                |

$P_4O_6$ . Рентгенографическими, электронографическими и спектроскопическими исследованиями показано, что трехокись фосфора во всех агрегатных состояниях состоит из молекул  $P_4O_6$ , принадлежащих к точечной группе симметрии  $T_d$ . Молекула  $P_4O_6$  имеет 10 основных частот: частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  полностью симметричных колебаний типа  $A_1$ , частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$  дважды вырожденных колебаний типа  $E$ , частоты  $\nu_5$  и  $\nu_6$  трижды вырожденных колебаний типа  $F_1$  и частоты  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_{10}$  трижды вырожденных колебаний типа  $F_2$ . Все основные частоты  $P_4O_6$ , за исключением  $\nu_5$  и  $\nu_6$ , активны в спектре комбинационного рассеяния, тогда как в инфракрасном спектре активны только частоты  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_{10}$ .

Спектры комбинационного рассеяния жидкой и твердой трехокиси фосфора исследовали Гердинг, Бредероде и Деккер [1682]. В спектре комбинационного рассеяния жидкой трехокиси фосфора они наблюдали восемь линий, которые, в соответствии с результатами измерений их интенсивности и степени поляризуемости, были отождествлены с девятью

<sup>1</sup> С частотой  $2\nu_2 + \nu_3$  в работе [1903] отождествлена полоса с двумя максимумами поглощения при 1150 и 1173  $\text{см}^{-1}$ . В работе [32506] высказано предположение, что эти полосы должны быть отнесены к частотам  $\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$ .

основными частотами молекулы  $P_4O_6$ . Наиболее интенсивная и практически полностью поляризованная линия при  $613\text{ см}^{-1}$  в работе [1682] отождествлена с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , значения которых предполагаются весьма близкими. Самая слабая линия при  $370\text{ см}^{-1}$  отождествлена с частотой  $\nu_5$ . Наблюдение этой линии в спектре комбинационного рассеяния оказалось возможным благодаря наличию значительных межмолекулярных взаимодействий в жидкой трехокиси фосфора. Остальные шесть линий в спектре комбинационного рассеяния жидкой трехокиси фосфора Гердинг, Бредероде и Деккер отождествили с частотами  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_{10}$  молекулы  $P_4O_6$ . Сравнение основных частот молекул  $P_4O_6$  и  $SF_6$  привело авторов работы [1682] к выводу о близости значений частот  $\nu_5$  и  $\nu_6$  молекулы  $P_4O_6$  к значениям основных частот того же типа молекулы  $SF_6$ , равным  $363$  и  $525\text{ см}^{-1}$ .

Инфракрасный спектр жидкой трехокиси фосфора исследовали Сидоров и Соболев [373] в области от  $430$  до  $4000\text{ см}^{-1}$  при помощи призмного спектрометра. В работе [373] было зарегистрировано 11 слабых полос. Две из них были отождествлены с основными частотами  $\nu_7$  и  $\nu_8$  молекулы  $P_4O_6$ , а остальные полосы — с составными частотами и частотами обертонов  $P_4O_6$ . В интерпретации инфракрасного спектра трехокиси фосфора, предложенной в работе [373], весьма неубедительно отнесение очень слабой полосы при  $568\text{ см}^{-1}$  к частоте  $2\nu_{10}$ . Наиболее удовлетворительно отнесение этой полосы к частоте  $\nu_6$ , возможность наблюдения которой в инфракрасном спектре жидкой трехокиси фосфора не исключена из-за сильных межмолекулярных взаимодействий. Такое отнесение согласуется с указанием Гердинга, Бредероде и Деккера [1682] на то, что частота  $\nu_6$  должна иметь значение, близкое к  $525\text{ см}^{-1}$ , и позволяет предложить более удовлетворительное отнесение полос инфракрасного спектра  $P_4O_6$  к центрам при  $1188$  и  $1471\text{ см}^{-1}$  к частотам  $\nu_6 + \nu_9$  и  $\nu_6 + \nu_{10}$ <sup>1</sup>.

Колесательные спектры паров трехокиси фосфора не исследовались.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $P_4O_6$  приведены в табл. 118. Для частоты  $\nu_6$  принято указанное выше значение, основанное на данных работы [373] для инфракрасного спектра жидкой трехокиси фосфора. Для остальных основных частот молекулы  $P_4O_6$  приняты значения, определенные в работе [1682] в результате исследования спектра комбинационного рассеяния жидкой трехокиси фосфора.

В молекуле  $P_4O_6$  атомы фосфора расположены в вершинах правильного тетраэдра и связаны друг с другом не непосредственно, а через атомы кислорода, симметрично расположенные в промежутках между двумя смежными атомами фосфора (см. Приложение 3, рис. 55). Структуру молекулы  $P_4O_6$  исследовали на основании электрографических измерений Максвелл, Хендрикс, Деминг [2816] и Хеймпсон и Стосик [1944]. Наиболее надежные результаты получены Хеймпсоном и Стосиком, согласно которым основные структурные параметры молекулы  $P_4O_6$  имеют следующие значения:  $r_{P-O} = 1,65 \pm 0,02$ ,  $r_{P-P} = 2,95 \pm 0,03\text{ \AA}$ ,  $\angle P-O-P = 127,5 \pm 3^\circ$ ,  $\angle O-P-O = 99 \pm 3^\circ$ .

Принятое в табл. 118 значение для произведения главных моментов инерции  $P_4O_6$  вычислено на основании приведенных выше значений структурных параметров этой молекулы.

**$P_4O_8$ .** Состав молекулы двуокиси фосфора определялся на основании измерений плотности паров  $PO_2$ , полученных Уэстом [4211] и Эмметом и Шульцем [1481]. Данные Уэста истолкованы в работах [4365, 917] как свидетельство о существовании молекул  $P_8O_{16}$ , тогда как данные Эммета и Шульца истолкованы этими исследователями и в работах [4365, 3717] как свидетельство о существовании молекул  $P_4O_8$ . По-видимому, состав пара двуокиси фосфора сложный и в зависимости от условий исследования может варьировать в широких пределах.

В работах [3717, 917] и в настоящем Справочнике газообразная двуокись фосфора рассматривается как промежуточный между  $P_4O_{10}$  и  $P_4O_6$  продукт термического разложения газообразной пятиокиси фосфора. В соответствии с этим принимается, что газообразная двуокись фосфора состоит из молекул  $P_4O_8$ , образованных путем присоединения двух атомов кислорода к тетраэдрическому каркасу  $P_4O_6$  (см. Приложение 3, рис. 56). При этом, как и в случае молекулы  $P_4O_{10}$ , связи  $P-O$ , входящие в состав каркаса  $P_4O_6$ , рассматриваются как ординарные, а образованные присоединенными к  $P_4O_6$  атомами кислорода — как двойные. Такая молекула должна принадлежать к точечной группе симметрии  $C_2$ .

<sup>1</sup> В частном сообщении авторы работы [373] согласились с указанными изменениями в предложенной ими интерпретации инфракрасного спектра жидкой трехокиси фосфора.

Спектры двуокиси фосфора не изучались. Молекула  $P_4O_8$  имеет 30 колебательных степеней свободы. Соответствующие им частоты не оценивались, поскольку колебательные составляющие термодинамических функций газообразной  $P_4O_8$  более удовлетворительно могут быть оценены по колебательным составляющим термодинамических функций  $P_4O_{10}$  и  $P_4O_6$  (см. стр. 425).

Произведение главных моментов инерции молекулы  $P_4O_8$ , приведенное в табл. 118, вычислено по формулам (ПЗ.59) на основе использования указанной выше модели и значений структурных параметров, принятых в настоящем Справочнике для молекулы  $P_4O_{10}$ .

$P_4O_{10}$ . Рентгенографическими, электронографическими и спектроскопическими исследованиями установлена принадлежность молекулы  $P_4O_{10}$  к точечной группе симметрии  $T_d$ . Эта молекула имеет 15 основных частот: частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  полносимметричных колебаний типа  $A_1$ , частоты  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$  дважды вырожденных колебаний типа  $E$ , частоты  $\nu_7, \nu_8, \nu_9$  трижды вырожденных колебаний типа  $F_1$  и частоты  $\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}$  трижды вырожденных колебаний типа  $F_2$ . Все основные частоты молекулы  $P_4O_{10}$ , за исключением  $\nu_7, \nu_8$  и  $\nu_9$ , активны в спектре комбинационного рассеяния. В инфракрасном спектре из основных частот молекулы  $P_4O_{10}$  активны лишь частоты  $\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{14}$  и  $\nu_{15}$ . Значения основных частот пятиокиси фосфора известны на основании результатов исследований спектра комбинационного рассеяния [1683] и инфракрасного спектра [1238, 374] ее низкотемпературной кристаллической модификации, построенной из молекул  $P_4O_{10}$ . Колебательные спектры паров пятиокиси фосфора не исследовались.

В спектре комбинационного рассеяния низкотемпературной модификации твердой пятиокиси фосфора Гердинг и Деккер [1683] обнаружили 12 интенсивных линий, которые они отождествили с основными частотами молекулы  $P_4O_{10}$ , соответствующими колебаниям типов  $A_1, E$  и  $F_2$ . Даш и Смит [1238] получили инфракрасный спектр пятиокиси фосфора в области  $514\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ , но оставили его без интерпретации. Сидоров и Соболев [374] исследовали инфракрасный спектр пятиокиси фосфора в области  $416\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  и показали, что колебательные спектры этого соединения наилучшим образом согласуются с моделью молекулы  $P_4O_{10}$ , принадлежащей к точечной группе симметрии  $T_d$ .

Результаты исследования инфракрасного спектра пятиокиси фосфора, полученные Сидоровым и Соболевым, находятся в удовлетворительном согласии с результатами исследования спектра комбинационного рассеяния [1683], а также с данными, приведенными в работе [1238], для инфракрасного спектра.

Найденные в результате спектроскопических исследований [1683, 374] значения основных частот молекулы  $P_4O_{10}$  типов  $A_1, E$  и  $F_2$  приведены в табл. 118.

Частоты  $\nu_7, \nu_8$  и  $\nu_9$  молекулы  $P_4O_{10}$ , соответствующие колебаниям типа  $F_1$ , могут быть приближенно оценены путем сравнения соответствующих частот молекул  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$ . Если сравнить приведенные в табл. 118 значения основных частот колебаний типов  $A_1, E$  и  $F_2$  молекул  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$ , основанные на результатах исследования колебательных спектров трехокиси и пятиокиси фосфора, а также принять во внимание значения частот колебаний типа  $F_1$  молекулы  $P_4O_6$  ( $\nu_5$  и  $\nu_6$ ), то основные частоты  $\nu_7, \nu_8$  и  $\nu_9$  молекулы  $P_4O_{10}$  могут быть оценены в  $300, 450$  и  $600\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Эти значения приняты в настоящем Справочнике, поскольку величина теплоемкости паров пятиокиси фосфора, рассчитанная на основании приведенных в табл. 118 значений частот колебаний молекулы  $P_4O_{10}$  ( $C_{p1000} = 73,5\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ ), совпадает с величиной средней теплоемкости паров пятиокиси фосфора в интервале температур  $650\text{--}1350^\circ\text{К}$  ( $73,6 \pm 2\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ ), определенной Франдсеном [1595] в результате калориметрических измерений. Погрешности принятых в Справочнике значений основных частот  $\nu_7, \nu_8$  и  $\nu_9$  молекулы  $P_4O_{10}$  следует оценить не ниже  $\pm 50\text{ см}^{-1}$ .

Геометрическая структура молекулы  $P_4O_{10}$  достаточно хорошо определена электронографическими исследованиями [2817, 1944, 67]. Основу ее составляет каркас  $P_4O_6$  (аналогичный по строению молекуле трехокиси фосфора), к четырем атомам фосфора которого присоединены по одному дополнительному атому кислорода (см. Приложение 3, рис. 57). Связи  $P\text{—O}$ , входящие в состав каркаса  $P_4O_6$ , являются одинарными, между тем как связи  $P\text{—O}$ , образованные при присоединении атомов кислорода к каркасу  $P_4O_6$ , могут быть охарактеризованы как двойные.

Структурные параметры молекулы  $P_4O_{10}$ , определенные Хеймпсоном и Стосиком [1944] в результате электронографического исследования паров пятиоксида фосфора, равны:

$$\begin{aligned} r_{P-O} &= 1,62 \pm 0,02 \text{ \AA}, & \angle O-P-O &= 101,5 \pm 1^\circ, \\ r_{P=O} &= 1,39 \pm 0,02 \text{ \AA}, & \angle O-P=O &= 116,5 \pm 1^\circ, \\ r_{P-P} &= 2,84 \pm 0,03 \text{ \AA}, & \angle P-O-P &= 123,5 \pm 1^\circ. \end{aligned}$$

Близкие значения структурных параметров молекулы  $P_4O_{10}$  были получены Акишиным, Рамбиди и Засориным [67] ( $r_{P-O} = 1,60 \pm 0,01$ ,  $r_{P=O} = 1,40 \pm 0,03$  \AA,  $\angle P-O-P = 124,5 \pm 1^\circ$ ).

Произведение главных моментов инерции молекулы  $P_4O_{10}$ , приведенное в табл. 118, вычислено на основании значений ее структурных параметров, найденных Хеймпсоном и Стосиком [1944].

**PF<sub>2</sub>.** Спектр и структура молекулы PF<sub>2</sub> экспериментально не изучались. В настоящем Справочнике принимается, что молекула PF<sub>2</sub> нелинейная симметричная, относится к точечной группе симметрии C<sub>2</sub>. Значения структурных параметров и основных частот молекулы PF<sub>2</sub> приближенно оценены на основании значений соответствующих величин молекулы PF<sub>3</sub>.

Для структурных параметров молекулы PF<sub>2</sub> приняты те же значения, что и для молекулы PF<sub>3</sub> (см. стр. 415) в предположении, что погрешность принятого значения  $r_{P-F}$  составляет не менее  $\pm 0,02$  \AA и угла между связями P—F— не менее  $\pm 10^\circ$ . На основании принятых значений структурных параметров вычислено произведение главных моментов инерции молекулы PF<sub>2</sub>, величина которого приведена в табл. 119.

Таблица 119

Принятые значения молекулярных постоянных PF<sub>2</sub>, PF<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, POF<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub>.

| Молекула          | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$  | $\nu_4$  | $\nu_5$   | $\nu_6$   | $I_A I_B I_C$                                 | $\sigma$ |
|-------------------|------------------|---------|----------|----------|-----------|-----------|---|----------|
|                   | см <sup>-1</sup> |         |          |          |           |           | $10^{-117}$ (в см <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> |          |
| PF <sub>2</sub>   | 802              | 443     | 866      | —        | —         | —         | 276,2   | 2        |
| PF <sub>3</sub>   | 892              | 487     | 860(2)   | 344(2)   | —         | —         | 1898  | 3        |
| PCl <sub>3</sub>  | 507,4            | 260,1   | 493,5(2) | 189,0(2) | —         | —         | 60921   | 3        |
| POF <sub>3</sub>  | 1415             | 873     | 473      | 990(2)   | 485(2)    | 345(2)    | 5905,2  | 3        |
| POCl <sub>3</sub> | 1989,9           | 486,24  | 267,39   | 581,2(2) | 337,44(2) | 192,85(2) | 101810  | 3        |

В соответствии с принятым в Справочнике предположением о структуре молекулы PF<sub>2</sub> она должна иметь три основные частоты. Значения последних вычислены по уравнениям (П4.29) и по значениям силовых постоянных молекулы PF<sub>3</sub><sup>1</sup>. Полученные таким образом значения для основных частот молекулы PF<sub>2</sub> приведены в табл. 119. Погрешности этих величин оцениваются в 10—15%.

Поскольку в электронной оболочке молекулы PF<sub>2</sub> имеется один неспаренный электрон, в настоящем Справочнике принимается, что основное электронное состояние этой молекулы дублетное.

**PF<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>.** Молекулы PF<sub>3</sub> и PCl<sub>3</sub> принадлежат к точечной группе симметрии C<sub>3</sub> и имеют пирамидальную структуру с атомом фосфора в вершине (см. Приложение 3, рис. 38). Такие молекулы имеют четыре основных частоты, активные в спектре комбинационного

<sup>1</sup> Силовые постоянные PF<sub>3</sub>, рассчитанные по уравнениям (П4.38) и приведенным в табл. 119 значениям основных частот PF<sub>3</sub>, равны:  $f_d = 4,694 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,5124 \cdot 10^5$ ,  $f_\alpha = 0,8040 \cdot 10^5$  дин/см.

рассеяния и в инфракрасном спектре. В настоящем Справочнике приняты следующие обозначения частот  $\text{PF}_3$  и  $\text{PCl}_3$ :  $\nu_1$  — частота полностью симметричного валентного колебания типа  $A_1$ ,  $\nu_2$  — частота полностью симметричного деформационного колебания типа  $A_1$ ,  $\nu_3$  — частота дважды вырожденного антисимметричного валентного колебания типа  $E$  и  $\nu_4$  — частота вырожденного деформационного колебания типа  $E$ .

Спектры комбинационного рассеяния жидкого и газообразного трехфтористого фосфора были получены Йостом и Андерсоном [4359], инфракрасный спектр газообразного  $\text{PF}_3$  — Гутовским и Лиром [1904] и Вильсоном и Поло [4297]. Вильсон и Поло исследовали инфракрасный спектр  $\text{PF}_3$  в области от 250 до  $1850 \text{ см}^{-1}$  и показали, что отнесение частот, принятое в работах [4359, 1904], ошибочное. Значения основных частот  $\text{PF}_3$ , найденные Вильсоном и Поло [4297], приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 119.

Электронографические исследования геометрической структуры молекулы  $\text{PF}_3$  были выполнены Брокуэем с сотрудниками [965, 3203, 954], которыми были получены следующие результаты:  $r_{\text{P-F}} = 1,52 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-P-F} = 104 \pm 4^\circ$ .

Микроволновой спектр  $\text{PF}_3$  исследован в работах Горди и его сотрудников [1820, 1821, 1749]. Полученные в этих работах данные позволили Джилиаму, Эдуарду и Горди [1749] определить значение вращательной постоянной  $B_0 = 7819,900 \text{ Мгц} = 0,260843 \text{ см}^{-1}$ . Этот результат использован в работах [1749, 4283] для вычисления длины связи P—F в молекуле  $\text{PF}_3$ . В работе [1749] на основании электронографических данных Брокуэя [954] принималось  $\angle \text{F-P-F} = 104 \pm 3^\circ$  и было вычислено  $r_{\text{P-F}} = 1,546 \pm 0,008 \text{ \AA}$ . В работе [4283] было проведено сравнение структурных параметров молекул  $\text{POF}_3$ ,  $\text{PSF}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  и  $\text{NF}_3$ , определенных в результате анализа микроволновых спектров и электронографических исследований, и найдено, что угол между связями P—F в молекуле  $\text{PF}_3$  должен быть близок к  $100^\circ$ . Принимая поэтому  $\angle \text{F-P-F} = 100^\circ$ , авторы работы [4283] вычислили  $r_{\text{P-F}} = 1,535 \text{ \AA}$ . Авторы работы [4283] считают, что  $\angle \text{F-P-F}$  в молекуле  $\text{PF}_3$  не может быть больше, чем  $\angle \text{F-N-F}$  в молекуле  $\text{NF}_3$ , равный  $102^\circ 9'$ , согласно [3703]. Поэтому погрешность рекомендованного в работе [4283] значения  $\angle \text{F-P-F}$  может быть оценена в  $\pm 2^\circ$  и значения  $r_{\text{P-F}}$  — в  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ .

В настоящем Справочнике на основании данных, приведенных в работе [4283], принимаются следующие значения структурных параметров молекулы  $\text{PF}_3$ :  $r_{\text{P-F}} = 1,535 \pm \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-P-F} = 100 \pm 2^\circ$ , которые использованы при вычислении произведения главных моментов инерции  $\text{PF}_3$ , величина которого приведена в табл. 119.

Основные частоты молекулы  $\text{PCl}_3$  были определены на основании исследований спектров комбинационного рассеяния жидкого и газообразного треххлористого фосфора [806, 807, 4080, 1041, 1757, 3093, 906] и на основании исследований инфракрасного спектра газообразного треххлористого фосфора [3132, 1275, 2657]. Найденные в этих работах значения основных частот молекулы  $\text{PCl}_3$  согласуются между собой в пределах  $10 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее точные значения этих величин определены Дэйвисом и Этьеном [1275] на основании результатов проведенного исследования инфракрасного спектра газообразного треххлористого фосфора. Полученные в работе [1275] значения основных частот колебаний молекулы  $\text{PCl}_3$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 119. Погрешности найденных в работе [1275] значений основных частот  $\text{PCl}_3$  оцениваются от  $\pm 0,2$  до  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ .

Инфракрасный спектр газообразного треххлористого фосфора исследован Дэйвисом и Этьеном [1275] в области  $85\text{—}550 \text{ см}^{-1}$ , а на приборах с меньшей дисперсией — Лоренцелли и Мёллером [2657] в области  $222\text{—}500 \text{ см}^{-1}$  и О'Лоаном [3132] в области  $190 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). Наиболее обстоятельное исследование спектров комбинационного рассеяния жидкого и газообразного треххлористого фосфора было выполнено Нильсеном и Уордом [3093].

Структурные параметры молекулы  $\text{PCl}_3$  определялись при электронографических исследованиях молекулярной структуры треххлористого фосфора Вирлем [4263, 4264] и Брокуэем [965, 954], а также при исследовании микроволновых спектров изотопных молекул  $\text{PCl}_3^{35}$ ,  $\text{PCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$  и  $\text{PCl}_3^{37}$  Кислюком и Таунсом [2411, 2412]. Результаты, полученные во всех этих исследованиях, согласуются между собой. Наиболее точные значения структурных параметров  $\text{PCl}_3$  были вычислены Кислюком и Таунсом на основании найденных ими значений вращательной постоянной  $B_0$  молекулы  $\text{PCl}_3^{35}$  ( $2617,1 \text{ Мгц} =$

$= 0,087297 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{PCl}_3$ <sup>37</sup> ( $2487,5 \text{ Мгц} = 0,082974 \text{ см}^{-1}$ ). На основании данных, полученных в работах [2411, 2412], в настоящем Справочнике принимаются следующие значения структурных параметров молекулы  $\text{PCl}_3$ :  $r_{\text{P-Cl}} = 2,043 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl-P-Cl} = 100^\circ 6' \pm 30'$ . Принятые значения структурных параметров используются при вычислении произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{PCl}_3$ , значение которого приведено в табл. 119.

**$\text{POF}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ .** Молекулы  $\text{POF}_3$  и  $\text{POCl}_3$  имеют пирамидальную структуру (см. Приложение 3, рис. 41) и принадлежат к точечной группе симметрии  $C_{3v}$ . Они имеют шесть основных частот: частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  полностью симметричных колебаний типа  $A_1$  и частоты  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$  дважды вырожденных колебаний типа  $E$ , активные как в спектрах комбинационного рассеяния, так и в инфракрасных спектрах<sup>1</sup>.

Колебательные спектры молекулы  $\text{POF}_3$  исследовали Дельволль и Франсуа [1306] (спектр комбинационного рассеяния жидкого  $\text{POF}_3$ ) и Гутовский и Лир [1904] (инфракрасный спектр газообразного  $\text{POF}_3$ ). В спектре комбинационного рассеяния [1306] из основных частот молекулы  $\text{POF}_3$  не наблюдалась частота  $\nu_3$ , а в инфракрасном спектре [1904] — частота  $\nu_6$ .

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{POF}_3$  был получен Гутовским и Лиром [1904] в области  $470\text{—}2820 \text{ см}^{-1}$  и интерпретирован на основе использования результатов исследования спектра комбинационного рассеяния [1306], анализа контуров полос и результатов расчетов. Частота дважды вырожденного смешанного колебания  $\nu_6$  была принята равной  $345 \text{ см}^{-1}$ , поскольку в инфракрасном спектре  $\text{POF}_3$  [1904] наблюдался обертоном  $2\nu_6 = 690 \text{ см}^{-1}$ . Частота  $\nu_6$  наблюдалась в спектре комбинационного рассеяния жидкого  $\text{POF}_3$  [1306], где была найдена равной  $337 \text{ см}^{-1}$ . Значения основных частот  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , определенные по инфракрасному спектру газообразного  $\text{POF}_3$  [1904], примерно на  $8 \text{ см}^{-1}$  больше, чем найденные по спектру комбинационного рассеяния жидкого  $\text{POF}_3$  [1306]. Естественно предположить, что такое же различие должно быть и для частоты  $\nu_6$ . Это предположение приводит к значению  $345 \text{ см}^{-1}$ , найденному Гутовским и Лиром по обертоном  $2\nu_6$ .

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{POF}_3$  приняты значения, полученные в работе [1904], которые приводятся в табл. 119. Погрешности значений этих величин могут быть оценены в  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

В работах [3682, 1821, 4283, 1978, 1033] исследованы микроволновые спектры изотопных разновидностей молекулы  $\text{POF}_3$  и с большой точностью определены значения постоянных  $B_0, D_J$  и  $D_{JK}$  молекул  $\text{PO}^{16}\text{F}_3$  и  $\text{PO}^{18}\text{F}_3$ . Наиболее точные значения этих постоянных для молекулы  $\text{PO}^{16}\text{F}_3$  были получены Беррусом и Горди [1033]:  $B_0 = 4594,262 \text{ Мгц}$  ( $0,1532478 \text{ см}^{-1}$ ),  $D_J = 1,020 \text{ кгц}$  ( $3,402 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ ),  $D_{JK} = 1,284 \text{ кгц}$  ( $4,283 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ ).

Структурные параметры молекулы  $\text{POF}_3$  впервые были определены Брокуэем и Бичем [958] на основании анализа электронографических данных:  $r_{\text{P-O}} = 1,56 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{P-F}} = 1,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-P-F} = 107 \pm 2^\circ$ , которые в дальнейшем были существенно уточнены при исследовании микроволновых спектров изотопных разновидностей  $\text{POF}_3$  в работах [4283, 1978]. В этих работах было найдено, что значения структурных параметров  $\text{POF}_3$ , полученные Брокуэем и Бичем, несовместимы со значениями постоянной  $B_0$  молекул  $\text{PO}^{16}\text{F}_3$  и  $\text{PO}^{18}\text{F}_3$ , определенными с большой точностью по микроволновому спектру. Вильямс, Шеридан и Горди [4283] нашли, что наилучшим образом согласуются с микроволновыми данными следующие значения структурных параметров  $\text{POF}_3$ :  $r_{\text{P-O}} = 1,45 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{P-F}} = 1,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-P-F} = 102,5 \pm 2^\circ, 0$ . В работе [4283] было найдено также, что эти значения структурных параметров  $\text{POF}_3$  значительно лучше согласуются с результатами электронографического исследования, выполненного Брокуэем и Бичем, чем значения, предложенные в работе [958]. Рекомендованные Вильямсом, Шериданом и Горди [4283] значения структурных параметров молекулы  $\text{POF}_3$  приняты в настоящем Справочнике. В частности, они использованы при вычислении произведения главных моментов инерции  $\text{POF}_3$ , приведенного в табл. 119.

<sup>1</sup> Частотам  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  в инфракрасных спектрах  $\text{POF}_3$  и  $\text{POCl}_3$  соответствуют параллельные полосы, а в спектрах комбинационного рассеяния — поляризованные. Частотам  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$  в инфракрасных спектрах соответствуют перпендикулярные полосы, а в спектрах комбинационного рассеяния — деполаризованные.

Значения основных частот молекулы  $\text{POCl}_3$  были определены на основании исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого оксид-трихлорида фосфора [4080, 2560, 1040, 3733]. В последнем наблюдалось шесть линий, три из которых поляризованы и три деполаризованы, что послужило основанием для отнесения их к частотам  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ , соответственно. С наибольшей дисперсией спектр комбинационного рассеяния жидкого оксид-трихлорида фосфора был получен Лангсетом [2560]. Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{POCl}_3$ , приведенные в табл. 119, соответствуют максимумам полос в спектре комбинационного рассеяния жидкости, измеренным Лангсетом [2560]. На основании исследований колебательных спектров жидкого и газообразного  $\text{POF}_3$  в работах [1306, 1904] принятые в табл. 119 значения основных частот молекулы  $\text{POCl}_3$  следует считать заниженными примерно на  $5 \text{ см}^{-1}$ .

Инфракрасный спектр жидкого оксид-трихлорида фосфора был получен Дашем и Смитом [1238] в области  $475\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$ , но не анализировался. На фотометрической кривой, приведенной в работе [1238], имеется пять резких максимумов поглощения, отнесенных авторами Справочника к частотам  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_1 + \nu_2$ .

Принятое в настоящем Справочнике отнесение основных частот молекулы  $\text{POCl}_3$  было принято также Зьомеком, Петровским и Уолшем [4389a] на основании проведенных ими расчетов основных частот и силовых постоянных молекул  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{POF}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$  и  $\text{PSF}_3$  (см. также [4389b]). Правильность этого отнесения оспаривалась Оттом и Джиоком [3152a] в связи с тем, что найденное ими на основании результатов калориметрических измерений значение  $S_{298,15}^\circ(\text{POCl}_3, \text{газ})$  на  $0,37 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  отличалось от вычисленного по молекулярным постоянным  $\text{POCl}_3$ , идентичными с принятыми в Справочнике. Авторы работы [3152a] нашли, что если поменять местами отнесение частот  $\nu_3$  и  $\nu_5$ , то это расхождение будет порядка погрешности значения  $S_{298,15}^\circ(\text{POCl}_3, \text{газ})$ , основанного на данных калориметрических измерений. Однако они не учли величину погрешности значения  $S_{298,15}^\circ(\text{POCl}_3, \text{газ})$ , вычисленного по молекулярным постоянным  $\text{POCl}_3$ . Последняя обусловлена в основном неточностью известных значений молекулярных постоянных  $\text{POCl}_3$  и составляет примерно  $\pm 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Поэтому предложенное Оттом и Джиоком изменение в отнесении основных частот молекулы  $\text{POCl}_3$  несостоятельно.

Структурные параметры молекулы  $\text{POCl}_3$  впервые были определены Брокуэем и Бичем [958] по результатам электронографического исследования ( $r_{\text{P-O}} = 1,58$ ,  $r_{\text{P-Cl}} = 2,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl-P-Cl} = 106^\circ$ ). В дальнейшем Вильямс, Шеридан и Горди [4283] в результате исследования микроволновых спектров  $\text{POCl}_3^{35}$  и  $\text{POCl}_3^{37}$  с высокой точностью определили значения постоянной  $B_0$  этих молекул, которые не согласуются с приведенными выше значениями структурных параметров  $\text{POCl}_3$ . Найденным в работе [4283] значениям постоянной  $B_0$  молекул  $\text{POCl}_3^{35}$  и  $\text{POCl}_3^{37}$  наилучшим образом удовлетворяют следующие значения структурных параметров:  $r_{\text{P-O}} = 1,45 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{P-Cl}} = 1,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl-P-Cl} = 103,6 \pm 2,0^\circ$ . Для устранения этого противоречия в значениях структурных параметров  $\text{POCl}_3$ , полученных в работах [958, 4283], Бейджили и Ливингстон [605] заново выполнили электронографическое исследование структуры  $\text{POCl}_3$ , используя более совершенную методику, чем в работе [958]. Полученные Бейджили и Ливингстоном значения структурных параметров  $\text{POCl}_3$  ( $r_{\text{P-O}} = 1,45 \pm 0,05$ ,  $r_{\text{P-Cl}} = 1,995 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl-P-Cl} = 103,5 \pm 1^\circ$ ) практически совпадают со значениями, найденными Вильямсом, Шериданом и Горди [4283].

В настоящем Справочнике приняты значения структурных параметров молекулы  $\text{POCl}_3$ , полученные в работе [4283] и подтвержденные электронографическим исследованием [605]. Эти значения использованы при вычислении произведения главных моментов инерции  $\text{POCl}_3$ , значение которого приведено в табл. 119.

**PF<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub>.** Молекулы  $\text{PF}_5$  и  $\text{PCl}_5$  принадлежат к точечной группе симметрии  $D_{3h}$  и имеют структуру правильной треугольной бипирамиды с атомом фосфора в центре симметрии (см. Приложение 3, рис. 46). Колебания этих молекул определяются восемью основными частотами: частотами  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  валентных колебаний типа  $A_1'$  (полносимметричного и антисимметричного), частотами  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  деформационных колебаний типа  $A_2''$  (полносимметричного и антисимметричного) и четырьмя частотами дважды вырожденных колебаний типа  $E'$  (частоты  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ) и типа  $E''$  (частота  $\nu_8$ ). В инфракрасных спектрах  $\text{PF}_5$  и  $\text{PCl}_5$  активны

частоты  $\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_7$ <sup>1</sup> и неактивны частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_8$ . В спектрах комбинационного рассеяния активны все основные частоты, кроме  $\nu_3, \nu_4$ , причем линии, соответствующие частотам  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , поляризованы, а соответствующие частотам  $\nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8$  — деполаризованы.

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{PF}_5$  исследовали Гутовский и Лир [1904] и Пемслер и Планет [3215]<sup>2</sup>. Спектр комбинационного рассеяния пятифтористого фосфора не был исследован.

Гутовский и Лир [1904] получили спектр  $\text{PF}_5$  на призмном спектрометре низкой дисперсии в области от 500 до 1800  $\text{см}^{-1}$ , где наблюдали четыре полосы сильного поглощения с центрами при 534, 576, 948 и 1025  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные ими к частотам  $\nu_6, \nu_4, \nu_3$  и  $\nu_5$ . Пемслер и Планет [3215] получили спектр  $\text{PF}_5$  на призмном спектрометре средней дисперсии в области от 480 до 2050  $\text{см}^{-1}$ . Этими авторами были определены положения ряда дополнительных слабых полос поглощения, не зарегистрированных Гутовским и Лиром. Центры полос сильного поглощения измерены Пемслером и Планетом [3215] в согласии с измерениями Гутовского и Лира [1904]. Инфракрасный спектр  $\text{PF}_5$  Пемслер и Планет не интерпретировали.

На основании уравнений (П4.43) для частот колебаний бипирамидальных молекул  $\text{XY}_5$ , значений основных частот колебаний  $\nu_3, \nu_4, \nu_5$  и  $\nu_6$  молекулы  $\text{PF}_5$ , найденных Гутовским и Лиром [1904], и данных об основных частотах молекул  $\text{PCl}_5, \text{AsF}_5, \text{AsCl}_5$  и др. в работе [4166] были проведены расчеты значений основных частот молекулы  $\text{PF}_5$  при различных предположениях о значениях силовых постоянных. Из ряда полученных таким образом вариантов значений основных частот  $\text{PF}_5$  был выделен один вариант, в котором расчетные значения частот  $\nu_3, \nu_4, \nu_5$  и  $\nu_6$  были наиболее близкими к экспериментальным. Соответствующие этому варианту значения частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_7$  и  $\nu_8$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 120. Для частот  $\nu_3, \nu_4, \nu_5$  и  $\nu_6$  в табл. 120 приведены значения, найденные

Таблица 120

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{PF}_5$  и  $\text{PCl}_5$

| Молекула       | $\nu_1$          | $\nu_2$          | $\nu_3$ | $\nu_4$          | $\nu_5$ (2) | $\nu_6$ (2) | $\nu_7$ (2)      | $\nu_8$ (2)      | $I_A I_B I_C$                             | $\sigma$ |
|----------------|------------------|------------------|---------|------------------|-------------|-------------|------------------|------------------|---|----------|
|                | $\text{см}^{-1}$ |                  |         |                  |             |             |                  |                  | $10^{-17} (\text{э} \cdot \text{см}^2)^3$ |          |
| $\text{PF}_5$  | 835 <sup>a</sup> | 598 <sup>a</sup> | 948     | 576              | 1025        | 534         | 412 <sup>a</sup> | 559 <sup>a</sup> | 17 258                                    | 6        |
| $\text{PCl}_5$ | 394              | 394              | 465     | 176 <sup>a</sup> | 592         | 335         | 100              | 280              | 638 600                                   | 6        |

<sup>a</sup> Оценка.

Гутовским и Лиром [1904] по инфракрасному спектру  $\text{PF}_5$ . Погрешности приведенных в табл. 120 для  $\text{PF}_5$  значений частот  $\nu_3, \nu_4, \nu_5$  и  $\nu_6$  оцениваются в  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ , частот  $\nu_1, \nu_2$ , и  $\nu_8$  — в  $\pm 50 \text{ см}^{-1}$  и частоты  $\nu_7$  — в  $\pm 25 \text{ см}^{-1}$ .

Структуру молекулы  $\text{PF}_5$  определяли Брауне и Пинноу [910] и Брокуэй и Бич [958] на основании проведенных ими электронографических исследований газообразного пятифтористого фосфора. В работах [910, 958] было найдено, что молекула  $\text{PF}_5$  имеет структуру правильной треугольной бипирамиды с атомом фосфора в центре симметрии и равноотстоящими от него пятью атомами фтора, расположенными в вершинах бипирамиды. Длину

<sup>1</sup> Частотам  $\nu_3, \nu_4$  соответствуют параллельные полосы, а частотам  $\nu_5, \nu_6, \nu_7$  — перпендикулярные полосы инфракрасных спектров.

<sup>2</sup> После написания настоящей главы в Государственном оптическом институте были выполнены исследования инфракрасного спектра газообразного  $\text{PF}_5$  [19а]. В этом исследовании спектр  $\text{PF}_5$  был получен в области 220—5000  $\text{см}^{-1}$  на приборе с несколько большей дисперсией, чем в работах [1904, 3215]. В длинноволновой области спектра наблюдалась полоса  $\nu_7 = 390 \text{ см}^{-1}$ . В остальном результаты измерений, полученные в работе [19а], находятся в согласии с измерениями Гутовского, Лира [1904] и Пемслера, Планета [3215]. Авторы работы [19а], в отличие от Гутовского и Лира, предложили отнести полосы с центрами 576 и 948  $\text{см}^{-1}$  к частотам  $\nu_6$  и  $\nu_3$ , приняв отнесение частот  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , предложенное Гутовским и Лиром. Частоты обертонов и составные частоты, наблюдавшиеся в инфракрасном спектре  $\text{PF}_5$ , в работе [19а] не были интерпретированы.

связи P — F в молекуле PF<sub>5</sub> Брауне и Пинноу нашли равной  $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , тогда как Брокуэй и Бич длину этой связи определили равной  $1,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Вывод авторов работ [910, 958] о том, что длины всех связей P — F в молекуле PF<sub>5</sub> одинаковы, по-видимому, не вполне точен, так как по другим показателям (величинам силовых постоянных и энергий связей) нетрудно убедиться в неравноценности аксиальных и радиальных связей P — F в молекуле PF<sub>5</sub>. Известно также, что длины аксиальных и радиальных связей X — Y у других бипирамидальных молекул типа XY<sub>5</sub> значительно отличаются друг от друга. Отмеченные обстоятельства позволяют предполагать, что длина аксиальной связи P — F молекулы PF<sub>5</sub> несколько превосходит длину радиальной связи, подобно тому как это имеет место в случае молекулы PCl<sub>5</sub> (см. ниже). Однако выполнить удовлетворительную оценку этой величины не представляется возможным. Значение  $r_{P-F}(PF_5)$ , найденное Брауне и Пинноу [910], соответствует, по-видимому, длине радиальной связи P—F в молекуле PF<sub>5</sub><sup>1</sup>. Значение же  $r_{P-F}(PF_5)$ , найденное Брокуэем и Бичем [958], является некоторым средним значением для длины связи P — F в молекуле PF<sub>5</sub>. Поэтому в настоящем Справочнике принимается предложенная в работах [910, 958] модель молекулы PF<sub>5</sub> с одинаковыми связями P — F, длина которых  $r_{P-F} = 1,57 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . На основе этих представлений было вычислено по формулам (ПЗ.44) произведение главных моментов инерции молекулы PF<sub>5</sub>, значение которого приведено в табл. 120.

Спектры комбинационного рассеяния пятихлористого фосфора исследовали Кришнамурти [2486] и Муре, Мага и Ветров [2961—2963]. В работах [2961—2963] были исследованы спектры комбинационного рассеяния жидкого, твердого и газообразного PCl<sub>5</sub>, а также растворов PCl<sub>5</sub> в CCl<sub>4</sub> и PCl<sub>3</sub>. Авторы этих работ наблюдали в спектре комбинационного рассеяния жидкого PCl<sub>5</sub> шесть частот (100, 190, 271, 392, 449, 495 см<sup>-1</sup>), которые принимались за основные частоты молекулы PCl<sub>5</sub> в ранних попытках интерпретировать колебательный спектр пятихлористого фосфора [3864, 3719]. В спектре комбинационного рассеяния газообразного PCl<sub>5</sub> Муре, Мага и Ветров [2961—2963] наблюдали только три диффузные линии, соответствующие частотам в 90, 226 и 400 см<sup>-1</sup>.

В 1957 г. Уильмсхурст и Бернштейн [4284] получили инфракрасные спектры газообразного PCl<sub>5</sub> в области 333—1250 см<sup>-1</sup> и раствора PCl<sub>5</sub> в CS<sub>2</sub> в области 416—2000 см<sup>-1</sup>, а также спектр комбинационного рассеяния насыщенного раствора PCl<sub>5</sub> в бензине. Результаты анализа этих спектров и данные о колебательных спектрах PCl<sub>5</sub>, полученные ранее в работах [2961—2963], позволили значительно более надежно, чем в работах Стивенсона и Йоста [3864] и Зиберта [3719], определить значения основных частот молекулы PCl<sub>5</sub>. Рекомендованные Уильмсхурстом и Бернштейном [4284] значения этих величин приведены в табл. 120. Частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_8$  определены по спектру комбинационного рассеяния раствора PCl<sub>5</sub> в бензине, а частоты  $\nu_3$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  — по инфракрасному спектру газообразного PCl<sub>5</sub>. Частота  $\nu_4$  находится за пределами области инфракрасного спектра PCl<sub>5</sub>, исследованной в работе [4284]. Приведенные Уильмсхурстом и Бернштейном расчеты силовых постоянных молекулы PCl<sub>5</sub> позволили им вычислить значение  $\nu_4 = 176 \text{ см}^{-1}$ , подтвержденное интерпретацией составных частот и обертонов в колебательных спектрах.

Электроннографическими исследованиями молекулярной структуры PCl<sub>5</sub>, выполненными Роно [3536, 3537] и Зибертом и Шумейкером<sup>2</sup>, установлено, что молекула PCl<sub>5</sub> имеет правильную бипирамидальную структуру, причем длины связей P — Cl, соответствующие трем радиальным и двум аксиальным атомам хлора, неодинаковы. Было найдено, что аксиальные связи P — Cl в молекуле PCl<sub>5</sub> длиннее радиальных связей примерно на 0,15 Å. Наиболее надежные значения этих величин, полученные Роно в работе [3537],  $r_{P-Cl}(\text{акс.}) = 2,19 \pm 0,08$ ,  $r_{P-Cl}(\text{рад.}) = 2,04 \pm 0,06 \text{ \AA}$  приняты в настоящем Справочнике и использованы при вычислении произведения главных моментов инерции PCl<sub>5</sub> (см. табл. 120) по формулам (ПЗ.45).

<sup>1</sup> Об этом можно заключить на основании сравнения длин связей P—Cl в молекулах PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> (см. стр. 415 и 419) и сравнения длины связи P—F в молекуле PF<sub>3</sub> (см. стр. 415) с величиной длины связи P—F в молекуле PF<sub>5</sub>, найденной Брауне и Пинноу (см. стр. 418).

<sup>2</sup> Результаты исследований Зиберта и Шумейкера приводятся в работах [3719, 4365].

Неравноценность аксиальных и радиальных связей P — Cl в молекуле  $PCl_5$  подтверждается также значениями силовых постоянных, найденных Уильямсхурстом и Бернштейном [4284], и исследованием реакционной способности разных атомов хлора в молекуле  $PCl_5$ , выполненным Даунсом и Джонсоном [1400] на основе метода радиоактивных индикаторов.

#### § 55. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции газообразных P,  $P_2$ , PO, PH, PF, PCl, PS, PN,  $P_4$ ,  $P_4O_6$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_{10}$ ,  $PF_2$ ,  $PF_3$ ,  $PCl_3$ ,  $PF_5$ ,  $PCl_5$ ,  $POF_3$ ,  $POCl_3$ , вычисленные в интервале температур 293,15—6000° К без учета межмолекулярного взаимодействия, приведены в табл. 110—128 II тома Справочника.

**P.** Термодинамические функции одноатомного фосфора, вычисленные по уравнениям (II.22) и (II.23), приводятся в табл. 110 (II). Значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$  в этих уравнениях принимались равными 2,9504 и 7,9185 *кал/г-атом·град* соответственно. Электронные составляющие вычислялись по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании уровней энергии атома фосфора, приведенных в табл. 115.

Погрешности приведенных в табл. 110 (II) значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  не превосходят 0,005 *кал/г-атом·град*. Они определяются главным образом неточностью принятых в Справочнике значений физических постоянных.

Термодинамические функции одноатомного фосфора ранее вычисляли Стивенсон и Йост [3864] ( $\Phi_T^*$  до 1500° К,  $S_{298,16}^\circ$ ), Бруэр [1093] (до 2000° К), Келли [2363; 2364] ( $S_T^\circ$  —  $S_{298,16}^\circ$  до 1600° К,  $S_{298,16}^\circ$ ), Кац и Маргрейв [2334] ( $\Phi_T^*$  до 2000° К), Сталл и Зинке [3894] (до 3000° К), Кольский и др. [2462] ( $\Phi_T^*$  до 8000° К), Поттер и Дистефано [3314a] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p$  до 5000° К).

Вычисления термодинамических функций P в работах [3864, 1093, 2363, 2364] проводились, по-видимому, без учета электронной составляющей вследствие ее малости при  $T < 2000^\circ$  К. Результаты этих вычислений, за исключением значений  $\Phi_T^*$  в работе [3864], в пределах 0,02 *кал/г-атом·град* согласуются со значениями соответствующих величин в табл. 110 (II). Расхождения обусловлены различиями в принятых значениях физических постоянных и атомного веса фосфора. Значения  $\Phi_T^*$ , вычисленные Стивенсоном и Йостом [3864], меньше соответствующих значений в табл. 110 (II) примерно на 3,4 *кал/г-атом·град* вследствие ошибки в расчетах этих авторов. Ошибочные результаты расчетов Стивенсона и Йоста приводятся в сводках Цейзе [4381, 4384] и Введенского [119a]. В книге Цейзе [4384] они дополнены значениями  $S_T^\circ$ , содержащими аналогичную ошибку.

Значения термодинамических функций P, приведенные в работах [2334, 3894, 2462, 3314a] и в первом издании настоящего Справочника, совпадают со значениями соответствующих величин в табл. 110 (II) в пределах указанной выше погрешности данных этой таблицы. Незначительные различия обусловлены различиями в принятых значениях физических постоянных.

**P<sub>2</sub>.** Термодинамические функции двухатомного фосфора, приведенные в табл. 111 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. соотношения (II.137) и (II.138)] без учета ограничения числа вращательных уровней, на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 116. При расчете термодинамических функций двухатомного фосфора учитывались два возбужденных электронных состояния молекулы  $P_2$ :  $A^1\Pi_g$  и  $B^1\Sigma_u^+$ . Составляющие этих состояний вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных  $P_2$  в возбужденных и основном электронных состояниях. В табл. 121 приведены значения  $\theta$  и  $x$ , коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138) и постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161), (II.162).

Погрешности значений  $\Phi_T^*$  двухатомного фосфора, приведенных в табл. 111 (II), не превосходят 0,01 *кал/моль·град* во всем интервале температур.

Термодинамические функции двухатомного фосфора ранее вычисляли Годнев и Свердлин [159] (до 2000° К), Стивенсон и Йост [3864] ( $\Phi_T^*$  до 1500° К,  $S_{298,16}^\circ$ ), Келли [2363, 2364]

( $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $2000^\circ \text{ K}$ ,  $S_{298,16}^\circ$ ), Сталл и Зинке [3894] (до  $3000^\circ \text{ K}$ ) и Поттер и Дистефано [3314a] (до  $5000^\circ \text{ K}$ ). Годнев и Свердлин [159] выполнили расчет по методу Гордона и Барнес с учетом ядерного спина. Стивенсон и Йост [3864] использовали метод непосредственного суммирования и молекулярные постоянные  $P_2$  из работы Ашли [573]. Расхождения зна-

Таблица 121

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $P_2$ , PO, PH, PF, PCI, PS и PN

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^3$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|----------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            |          |         |
| $P_2$    | 1122,64  | 3,59           | 0,5467               | 0,31                 | 2,2763             | 2,8105                     | 5,2732   | 12,2287 |
| PO       | 1774,63  | 5,327          | 0,7530               | 0,58                 | 0,95175            | 2,685                      | 6,8483   | 13,8038 |
| PH       | 3439     | 17,6           | 3,367                | 12,7                 | 0,082624           | 8,45                       | 0,2739   | 7,2294  |
| PF       | 1194     | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | 6,9934   | 13,9489 |
| PCI      | 777      | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | 9,4933   | 16,4488 |
| PS       | 1064,0   | 4,06           | —                    | —                    | 2,3966             | 2,942                      | 9,5606   | 16,5160 |
| PN       | 1923,6   | 5,222          | 0,7110               | 0,51                 | 0,88735            | 2,466                      | 3,8262   | 10,7812 |

чений  $\Phi_T^*$ , приведенных в работах [159]<sup>1</sup>, [3864] и в табл. 111 (II), составляют примерно 0,05 кал/моль·град вследствие использования в этих работах менее точных значений молекулярных и физических постоянных, чем в настоящем Справочнике. Бруэр [1093], Цейзе [4381, 4384] и Введенский [119a] приводят значения термодинамических функций  $P_2$ , вычисленные Стивенсоном и Йостом. Келли [2363] на основании принятой им зависимости теплоемкости  $P_2$  от температуры вычислил значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $2000^\circ \text{ K}$ . Расхождения значений  $S_T^\circ$ , вычисленных по данным Келли [2363, 2364] и приведенных в табл. 111(II), составляют от 0,01 до 0,08 кал/моль·град. Термодинамические функции  $P_2$ , вычисленные Сталлом и Зинке [3894] и Поттером и Дистефано [3314a], весьма близки к значениям, приведенным в табл. 111 (II). Небольшие расхождения (не превосходящие 0,02 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ ) обусловлены в основном различиями принятых значений молекулярных постоянных.

Значения термодинамических функций  $P_2$ , приведенные в первом и в настоящем изданиях Справочника, практически совпадают. При высоких температурах расхождения обусловлены неучетом в первом издании составляющих электронного возбуждения, что приводит к различию в 0,004 и 0,01 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$  соответственно.

**PO.** Термодинамические функции газообразной одноокиси фосфора, приведенные в табл. 113 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. соотношения (II.137), (II.138)] без введения поправок на ограничение числа вращательных состояний; значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  вычислялись по уравнениям (II.149) и (II.150). Расчет был выполнен по молекулярным постоянным PO, приведенным в табл. 116. Составляющие возбужденных электронных состояний  $A^2\Sigma$ ,  $B^2\Sigma$ ,  $C^2\Sigma$  и  $D^2\Sigma$  были вычислены без учета различия постоянных PO в этих состояниях и основном состоянии  $X^2\Pi$  по уравнениям (II.120) и (II.121). В табл. 121 приведены значения  $\theta$ ,  $x$ , коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138) и постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161), (II.162). В значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 4$ , соответствующие состоянию  $X^2\Pi$ .

<sup>1</sup> За вычетом ядерных составляющих.

Погрешности значений термодинамических функций РО, приведенные в табл. 113 (II), при  $T < 1000^\circ \text{K}$  обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных и физических постоянных. При более высоких температурах они обусловлены преимущественно отсутствием учета конечного числа уровней энергии молекулы РО, различием между вычисленными и экспериментальными значениями  $D_0$  (РО) и неточностью учета возбужденных электронных состояний. Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_T^*$  одноокси фосфора, обусловленная указанными причинами, оценивается в 0,005; 0,01 и 0,02 кал/моль при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$  соответственно.

Термодинамические функции РО ранее вычисляли Келли [2364] ( $S_{298,16}^\circ$ ) и Поттер и Дистефано [3314a] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$  и  $C_p^\circ$  от  $273,15$  до  $5000^\circ \text{K}$ ). По устаревшим данным Келли [2364] вычислил  $S_{298,16}^\circ = 53,15 \pm 0,10$  кал/моль·град. В основу расчетов Поттера и Дистефано были положены те же значения молекулярных постоянных РО в состояниях  $X^2\Pi_r$ ,  $B^2\Sigma^+$  и  $C^2\Sigma^+$ , что и в настоящем Справочнике, но не было учтено состояние  $A^2\Sigma^+$  с энергией возбуждения около  $19\,500 \text{ см}^{-1}$ . Вследствие этого различие в значениях  $\Phi_T^*$ , приведенных в работе [3314a] и в табл. 113 (II) при  $T \leq 3000^\circ \text{K}$ , не превосходит 0,005 кал/моль·град, но при  $T > 3000^\circ \text{K}$  оно систематически возрастает и достигает 0,018 кал/моль·град при  $5000^\circ \text{K}$ .

Расхождение между значениями термодинамических функций РО, вычисленными в первом и в настоящем изданиях Справочника, не превосходит 0,1 кал/моль·град. Они обусловлены различием принятых значений молекулярных постоянных, а также учетом в настоящем Справочнике новых, ранее неизвестных возбужденных электронных состояний РО.

**РН.** Термодинамические функции газообразного моногидрида фосфора, приведенные в табл. 117 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) на основе использования молекулярных постоянных РН из табл. 117. Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в уравнениях (II.161) и (II.162) вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. соотношения (II.137) и (II.138)] без учета поправок на ограничение числа вращательных уровней состояния  $X^3\Sigma$ . Значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  вычислялись по уравнениям (II.147) и (II.148) с учетом расщепления уровней вращательной энергии РН в состоянии  $X^3\Sigma$ . В расчете учитывались четыре возбужденных электронных состояния РН ( $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma$ ,  $A^3\Pi$ ,  $c^1\Pi$ ). Составляющие этих состояний вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия молекулярных постоянных РН в возбужденных и основном состояниях. В табл. 121 приведены значения  $\theta$ ,  $x$ , коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), а также постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$ , вычисленных по принятым значениям молекулярных постоянных РН. В значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слабые  $R \ln 3$ , соответствующие состоянию  $X^3\Sigma$ .

Погрешности в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  газообразного РН при  $T < 1000^\circ \text{K}$  не превосходят 0,01 кал/моль·град. При более высоких температурах погрешности более значительны из-за неточности энергий возбуждения электронных состояний, неучета ограничения числа вращательных состояний и различия экспериментального и расчетного значений энергии диссоциации РН. Они составляют 0,03 и 0,1 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T$ , равном 3000 и  $6000^\circ \text{K}$ , соответственно.

Ранее термодинамические функции РН вычислялись Келли [2364] ( $S_{298,16}^\circ$ ) и при подготовке первого издания настоящего Справочника.

Расхождения между значениями термодинамических функций РН, вычисленными в первом и в настоящем изданиях Справочника, обусловлены различием принятых значений молекулярных постоянных и методов расчета. При температурах до  $1000^\circ \text{K}$  они составляют 0,2 и 0,1 кал/моль·град для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  соответственно. Большее расхождение для  $\Phi_T^*$  обусловлено тем, что более точный учет мультиплетности состояния  $X^3\Sigma$  по методу, принятому в настоящем издании Справочника, преимущественно сказывается на значениях  $\Phi_T^*$ . При более высоких температурах расхождение в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  возрастают и составляют примерно 0,5 и 1,5 кал/моль·град для  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$  соответственно, так как в настоящем издании Справочника были учтены возбужденные электронные состояния РН.

**PF, PCl.** Термодинамические функции газообразных однофтористого и однохлористого фосфора, приведенные в табл. 118 (II) и 123 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет выполнен по молекулярным постоянным, принятым в табл. 117. В табл. 121 приведены значения  $\theta$ ,  $C_\Phi$  и  $C_S$ , применявшиеся при вычислении термодинамических функций обоих газов. Поскольку основным электронным состоянием молекул PF и PCl является состояние  $^3\Sigma$ , в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 3$ .

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций однофтористого и однохлористого фосфоров обусловлены главным образом отсутствием экспериментальных данных о молекулярных постоянных PF и PCl и применением наиболее приближенного метода расчета. Для  $\Phi_T^*$  они оцениваются в 0,05; 0,15 и 0,3 *кал/моль·град* при 298,15; 3000 и 6000° К, соответственно.

Термодинамические функции PF ранее вычислялись для первого издания настоящего Справочника. Расхождения между результатами этого расчета и значениями, приведенными в табл. 118 (II), объясняются некоторым различием молекулярных постоянных, принятых в расчетах, и не превышают 0,2 *кал/моль·град*.

Другие расчеты термодинамических функций PF и PCl в литературе неизвестны.

**PS.** Термодинамические функции газообразного моносulfида фосфора, приведенные в табл. 127 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) и по молекулярным постоянным PS, приведенным в табл. 117. Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. соотношения (II.137) и (II.138)] без учета поправок на ограничение числа вращательных уровней состояния  $X^2\Pi$ . Значения  $\ln \Delta_M$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  вычислялись по уравнениям (II.149) и (II.150). Составляющие возбужденных электронных состояний  $A^2\Delta$  и  $B^2\Pi$  молекулы PS вычислялись по соотношениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных PS в основном и возбужденном электронных состояниях. В табл. 121 приведены значения величин  $\theta$  и  $x$ , коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138) и постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162). В значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 4$ , соответствующие состоянию  $X^2\Pi$ .

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций PS при  $T < 1000^\circ$  К обусловлены в основном неточностью постоянной мультиплетного расщепления и постоянной  $B_e$  (погрешность в значении  $\Phi_{298,15}^*$  составляет 0,8 *кал/моль·град*). При более высоких температурах погрешности обусловлены в основном неточностью постоянной  $B_e$  и составляют примерно 0,3 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T$ , равном 3000 и 6000° К. Другие расчеты термодинамических функций PS в литературе неизвестны.

**PN.** Термодинамические функции газообразного моонитрида фосфора приведены в табл. 128 (II). Расчет был выполнен по уравнениям (II.161) и (II.162) на основании использования молекулярных постоянных PN из табл. 117. Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [см. соотношения (II.137), (II.138)] без учета поправок на ограничение числа вращательных уровней состояния  $X^1\Sigma$ . Составляющие возбужденного состояния  $A^1\Pi$  вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных PN в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ .

В табл. 121 приведены значения  $\theta$ ,  $x$ , коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), а также постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162).

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций PN не превосходят 0,01 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  во всем интервале температур.

Ранее термодинамические функции PN вычисляли Келли [2364] ( $S_{298,16}^\circ$ ), Мак-Каллум и Лифер [2687] (до 1000° К) и Поттер и Дистефано [3314a] (до 5000° К). В этих расчетах учитывалось только основное электронное состояние молекулы PN, для которого принимались те же значения постоянных, что и в настоящем Справочнике. Мак-Каллум и Лифер [2687] вычисления проводили по методу Майера и Гепперт-Майер и использовали несколько

отличные значения физических постоянных, чем в настоящем Справочнике. Поттер и Ди-стефано [3314a] вычисление проводили более точным методом и на основе использования тех же значений физических постоянных, что и в настоящем Справочнике. Значения термодинамических функций  $P_N$ , приведенные в работах [2364, 2687, 3314a], совпадают со значениями соответствующих величин в табл. 128 (II) в пределах указанной выше погрешности последних.

Термодинамические функции  $P_N$ , вычисленные в работе [2687], приводятся в справочнике Цейзе [4381, 4384]. Значения термодинамических функций  $P_N$ , приведенные в первом и в настоящем изданиях Справочника, идентичны.

$P_4$ . Термодинамические функции газообразного четырехатомного фосфора, приведенные в табл. 112 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 118. В табл. 122 приведены значения  $\theta$  и постоянных  $C'_\Phi$ ,  $C'_S$ , входящих в уравнения (II.243) и (II.244).

Таблица 122

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $P_4$ ,  $P_4O_6$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_{10}$ ,  $PF_2$ ,  $PF_3$ ,  $PF_5$ ,  $POF_3$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$  и  $POCl_3$

| Вещество    | $\theta_n (d_n)$  | $C'_\Phi$     | $C'_S$  |
|-------------|---|---------------|---------|
|             | град  | кал/моль·град |         |
| $P_4$       | 872 (1); 522 (2); 669(3)  | 8,7373        | 16,6861 |
| $P_4O_6$    | 882 (1); 882 (1); 1480 (2); 669 (2)<br>532 (3); 817 (3); 1322 (3); 925 (3)<br>585 (3); 434 (3)  | 13,8348       | 21,7839 |
| $P_4O_8$    | —   | 18,7386       | 26,6877 |
| $P_4O_{10}$ | 2039 (1); 1037 (1); 610 (1); 1370 (2)<br>935 (2); 400 (2); 1994 (3); 1486 (3)<br>1099 (3); 804 (3); 473 (3); 370 (3)<br>863 (3); 647 (3); 432 (3) | 16,4202       | 24,3693 |
| $PF_2$      | 1154 (1); 637 (1); 1246 (1)   | 6,5311        | 14,4799 |
| $PF_3$      | 1283 (1); 701 (1); 1237 (2); 495 (2)  | 8,3658        | 16,3145 |
| $PF_5$      | 1201 (1); 860 (1); 1364 (1); 829(1)<br>1474 (2); 768 (2); 593 (2); 804 (2)  | 10,2519       | 18,2006 |
| $POF_3$     | 2036 (1); 1256 (1); 681 (1); 1424 (2)<br>698 (2); 496 (2)   | 9,9898        | 17,9389 |
| $PCl_3$     | 730,0 (1); 374,2 (1); 710,0 (2)<br>271,9 (2)  | 13,1389       | 21,0880 |
| $PCl_5$     | 567 (1); 567 (1); 669 (1); 253 (1)<br>852 (2); 482 (2); 144 (2); 403 (2)  | 15,3370       | 23,2861 |
| $POCl_3$    | 1855,90 (1); 699,60 (1); 384,72 (1)<br>836,22 (2); 485,51 (2); 277,47 (2)   | 13,9780       | 21,9270 |

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций обусловлены неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $P_4$  и неточностью принятых значений молекулярных постоянных. Они составляют примерно 0,3; 2,0 и 3,0 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , соответственно.

Термодинамические функции  $P_4$  ранее вычисляли в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор Стивенсон и Йост [3864] ( $\Phi_T^*$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  до  $1500^\circ K$  и  $S_{298,16}^\circ$ ), Келли [2363, 2364 (до  $1500^\circ K$ ), Сталл и Зинке [3894] (до  $3000^\circ K$ ), Тхьягараджан и Кливленд [3989a] (до  $1000^\circ K$ ) и Поттер и Дистефано [3314a] (до  $5000^\circ K$ ). Во всех этих расчетах принималось, что молекула  $P_4$  — тетраэдрическая и  $r_{P-P} = 2,21 \text{ \AA}$ , как и в настоящем Справочнике. Поэтому различие результатов этих расчетов и значений соответствующих величин в табл. 112 (II) могло быть обусловлено только различием принятых значений основных частот молекулы  $P_4$  и значений физических постоянных. Резкое различие в значениях термодинамических функций, приведенных в работе [3989a] и табл. 112 (II), обусловлено грубой ошибкой в расчетах авторов этой работы: поступательные и вращательные составляющие были сложены с колебательными составляющими, разделенными на  $R$ . Для расчетов же колебательных составляющих авторы работы [3989a] использовали значения величин  $\omega_1 + 2x_{11} + x_{12}$ ,  $\omega_2 + \frac{1}{2}x_{12}$  и  $\omega_3$ , вычисленные Писториусом [32506] (см. стр. 411).

В расчетах Стивенсона и Йоста [3864] были использованы устаревшие значения основных частот колебаний молекулы  $P_4$ , вследствие чего различие в значениях  $\Phi_T^*$ , приведенных в работе [3864] и в табл. 112 (II), составляет примерно 0,1 *кал/моль·град*. Термодинамические функции  $P_4$ , вычисленные Стивенсоном и Йостом и несколько дополненные другими расчетами, приводятся в сводках Бруэра [1093], Цейзе [4381, 4384] и Введенского [119a]. Значения основных частот молекулы  $P_4$ , использованные в расчетах Келли [2363, 2364] и Сталла и Зинке [3894], неизвестны. Можно лишь констатировать, что различия между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в этих работах и в табл. 112 (II), не превосходят 0,05 *кал/моль·град*. В расчетах Поттера и Дистефано [3314a] принималось  $\nu_3 = 461 \text{ см}^{-1}$  по инфракрасному спектру раствора белого фосфора в  $CS_2$  [764] в отличие от  $\nu_3 = 465 \text{ см}^{-1}$ , принятого в настоящем Справочнике на основании изучения спектра комбинационного рассеяния жидкого фосфора [4078] и инфракрасного спектра паров фосфора [1903]. Вследствие этого расчеты Поттера и Дистефано привели к несколько большим значениям термодинамических функций  $P_4$ , чем в табл. 112 (II). Значения термодинамических функций  $P_4$ , приведенные в первом и в настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**$P_4O_6$ .** Термодинамические функции газообразной трехокси фосфора, приведенные в табл. 114 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными, принятыми в табл. 118. Значения постоянных  $\theta_n$  и  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , входящих в формулы для расчета термодинамических функций  $P_4O_6$ , приведены в табл. 122.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций обусловлены в основном неучетом ангармоничности колебаний и неточностью молекулярных постоянных и составляют примерно 1, 7 и 10 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и  $6000^\circ K$ .

Расхождения в термодинамических функциях  $P_4O_6$ , приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, составляют 0,1 *кал/моль·град* для  $298,15^\circ K$  и 0,5 *кал/моль·град* для средних и высоких температур. Расхождения обусловлены некоторым различием молекулярных постоянных  $P_4O_6$ , принятых в расчетах. Другие расчеты термодинамических функций  $P_4O_6$  в литературе неизвестны.

**$P_4O_8$ .** Термодинамические функции газообразной двуокиси фосфора, приведенные в табл. 115 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244). Колебательные составляющие термодинамических функций  $P_4O_8$  вычислены как средние арифметические соответствующих составляющих трехокси и пятиокси фосфора, так как оценка основных частот молекулы  $P_4O_8$  в настоящее время невозможна. Вращательные составляющие функций  $P_4O_8$  вычислялись в приближении модели жесткого ротатора. Значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в формулах (II.243) и (II.244) приведены в табл. 122.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $P_4O_8$  обусловлены применением грубого метода оценки колебательных составляющих и отсутствием экспериментальных данных о структурных параметрах  $P_4O_8$ . Они составляют примерно 2, 9 и 13 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ K$ , соответственно. Расхождения значений термодинамических функций  $P_4O_8$ , приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, составляют около 5 *кал/моль·град* из-за изменения колебательных составляющих  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$ , что привело к изменению колебательных составляющих  $P_4O_8$ . Другие расчеты термодинамических функций  $P_4O_8$  в литературе неизвестны.

**$P_4O_{10}$ .** Термодинамические функции пятиоксида фосфора, приведенные в табл. 116(II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными, принятыми в табл. 118. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$  и постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в формулах (II.243) и (II.244).

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций пятиоксида фосфора обусловлены неучетом ангармоничности колебаний и неточностью молекулярных постоянных этой молекулы. Они составляют примерно 2, 10 и 15 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ K$ .

На основании результатов калориметрических измерений, полученных Франдсеном [1595], Келли [2363] составил уравнение для зависимости  $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$  от температуры и вычислил значения  $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$  для твердой пятиоксида фосфора и ее паров до  $1400^\circ K$ . По молекулярным постоянным  $P_4O_{10}$  термодинамические функции газообразной пятиоксида фосфора впервые были вычислены при подготовке первого издания настоящего Справочника. Вследствие того что значения ряда частот дважды и трижды вырожденных колебаний молекулы  $P_4O_{10}$  в первом издании Справочника были сильно занижены, расхождения между соответствующими значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в первом и в настоящем изданиях Справочника, составляют примерно 10 *кал/моль·град*. Термодинамические функции газообразного  $P_4O_{10}$  по молекулярным постоянным были вычислены также Топли [4000] в интервале температур  $298,16-1400^\circ K$ . Приведенные в работе [4000] значения термодинамических функций  $P_4O_{10}$  согласуются со значениями, приведенными в табл. 116(II), в пределах указанной выше погрешности последних.

**$PF_2$ .** Термодинамические функции газообразного двухфтористого фосфора, приведенные в табл. 119 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными  $PF_2$ , приведенными в табл. 119. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$ , а также значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), принятые в расчетах. Поскольку молекула  $PF_2$  имеет дублетное основное электронное состояние, в значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций двухфтористого фосфора обусловлены неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $PF_2$  и неточностями принятых значений молекулярных постоянных. Они составляют примерно 0,3; 1,5 и 2,0 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ K$ , соответственно. Термодинамические функции двухфтористого фосфора, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Другие расчеты термодинамических функций  $PF_2$  неизвестны.

**$PF_3$ .** Термодинамические функции трехфтористого фосфора, приведенные в табл. 120 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными, принятыми в табл. 119. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$ , а также постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), принятые в расчетах.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $PF_3$  обусловлены главным образом неучетом ангармоничности колебаний молекул и неточностью принятых в расчете значений молекулярных постоянных. Они имеют величины порядка 0,5; 2,0 и 3,0 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ K$ , соответственно.

Термодинамические функции  $PF_3$  ранее вычислял Стивенсон и Йост [3864] (до  $1000^\circ K$ ), Келли [2363, 2364] (до  $2000^\circ K$ ), Вильсон и Поло [4297] (до  $1500^\circ K$ ) и Поттер и Дистефано

[3314a] (до  $5000^\circ \text{K}$ ). Расчеты Стивенсона и Йоста [3864], основанные на устаревших исходных данных, были дополнены впоследствии Келли [2363, 2364] и Цейзе [4384]. Результаты этих расчетов приводятся в сводках Цейзе [4381, 4384] и Введенского [119a]. Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  трехфтористого фосфора, приведенными в работах [3864, 2363, 2364, 4384] и в табл. 120 (II), составляют  $0,5\text{--}1,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , вследствие того, что в этих работах использовались неточные значения молекулярных постоянных. В основе расчетов Вильсона и Поло [4297] и Поттера и Дистефано [3314a] приняты те же значения молекулярных постоянных  $\text{PF}_3$ , что и в настоящем Справочнике. В работе [3314a] были приняты те же значения физических постоянных и атомных весов элементов, что и в настоящем Справочнике. Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  трехфтористого фосфора, приведенными в работе [4297] и в табл. 120 (II), составляют около  $0,04 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , аналогичные расхождения между работой [3314a] и табл. 120 (II) составляют примерно  $0,003 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Первые обусловлены некоторым различием в принятых значениях молекулярного веса  $\text{PF}_3$  и физических постоянных, а вторые обусловлены округлениями при расчетах. Термодинамические функции  $\text{PF}_3$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**$\text{PF}_5$ .** Термодинамические функции пятифтористого фосфора, приведенные в табл. 121 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными, приведенными в табл. 120. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$ , а также значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в формулах для расчета термодинамических функций  $\text{PF}_5$ .

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций обусловлены главным образом неучетом ангармоничности колебаний этой молекулы и неточностью принятой в расчете молекулярных постоянных  $\text{PF}_5$ . Они имеют величины порядка  $1, 6$  и  $8 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$ . Термодинамические функции  $\text{PF}_5$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Другие расчеты термодинамических функций  $\text{PF}_5$  в литературе неизвестны.

**$\text{POF}_3$ .** Термодинамические функции оксид-трифторида фосфора, приведенные в табл. 122 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными  $\text{POF}_3$ , приведенными в табл. 119. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$ , а также значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , входящих в формулы (II.243) и (II.244).

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $\text{POF}_3$  в основном обусловлены неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $\text{POF}_3$  и неточностью молекулярных постоянных. Они составляют  $0,5; 3$  и  $4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$ .

Термодинамические функции  $\text{POF}_3$  в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор вычисляли Зьомек и Петровский [4389б] в интервале температур  $200\text{--}1000^\circ \text{K}$ . Приведенные в работе [4389б] значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  превосходят соответствующие значения этих величин в табл. 122 (II) примерно на  $0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  вследствие некоторого отличия принятых значений молекулярных постоянных. В частности, авторы работы [4389б] для расчета термодинамических функций газообразного  $\text{POF}_3$  использовали значения основных частот молекулы  $\text{POF}_3$ , найденные Дельволлем и Франсуа [1306] при исследовании спектра комбинационного рассеяния жидкого оксид-трифторида фосфора.

**$\text{PCl}_3$ .** Термодинамические функции газообразного треххлористого фосфора, приведенные в табл. 124 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными  $\text{PCl}_3$ , приведенными в табл. 119. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$ , а также значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , входящих в формулы (II.243) и (II.244).

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций  $\text{PCl}_3$  обусловлены в основном неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $\text{PCl}_3$  и неточностью молекуляр-

ных постоянных. Они составляют примерно 0,4; 2,5 и 3 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$ .

Термодинамические функции  $\text{PCl}_3$  ранее вычисляли Стивенсон и Йост [3864] ( $\Phi_T^*$  до  $1000^\circ \text{K}$  и  $S_{298,16}^\circ$ ) и Келли [2363, 2364] ( $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $1000^\circ \text{K}$  и  $S_{298,16}^\circ$ ). Значения  $\Phi_T^*$   $\text{PCl}_3$ , вычисленные в работе [3864], приводятся в сводках Цейзе [4381, 4384]. В книге [4384] для  $\text{PCl}_3$  приводятся также значения  $S_T^\circ$  до  $1000^\circ \text{K}$ , вычисленные на основании данных работы [3864]. Келли [2363] составил интерполяционные уравнения для  $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$  на основании уравнения для теплоемкости  $\text{PCl}_3$  и вычислил значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $1000^\circ \text{K}$ . Термодинамические функции  $\text{PCl}_3$ , вычисленные в работах [3864, 2363, 2364, 4384], отличаются от приведенных в табл. 124 (II) примерно на 0,2 *кал/моль·град* в основном из-за различия принятых значений молекулярных постоянных  $\text{PCl}_3$ .

В первом издании Справочника термодинамические функции  $\text{PCl}_3$  не приводились.

$\text{PCl}_5$ . Термодинамические функции газообразного пятихлористого фосфора, приведенные в табл. 125 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными  $\text{PCl}_5$ , приведенными в табл. 120. В табл. 122 приведены значения  $\theta_n$ , а также значения постоянных  $C_\Phi'$  и  $C_S'$ , входящих в формулы (II.243) и (II.244).

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций  $\text{PCl}_5$  обусловлены неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $\text{PCl}_5$  и неточностью молекулярных постоянных. Они составляют 2, 6 и 8 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$ , соответственно.

Термодинамические функции  $\text{PCl}_5$  ранее вычисляли Стивенсон и Йост [3864] ( $\Phi_T^*$  до  $1000^\circ \text{K}$ ,  $S_{298,16}^\circ$ ), Келли [2363] ( $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $500^\circ \text{K}$ ) и Уильмсурст и Бернштейн [4284] (до  $1500^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции  $\text{PCl}_5$ , вычисленные в работе [3864], приводятся в сводках Цейзе [4381, 4384]. В книге [4384] приводятся также значения  $S_T^\circ$   $\text{PCl}_5$  до  $500^\circ \text{K}$ , вычисленные Цейзе на основании данных работы [3864]. Келли [2363] составил интерполяционное уравнение для  $H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$  на основании уравнения для теплоемкости  $\text{PCl}_5$  и вычислил значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  до  $500^\circ \text{K}$ . Расхождения между термодинамическими функциями  $\text{PCl}_5$ , вычисленными в работах [3864, 2363, 2364, 4284] и приведенными в табл. 125 (II), составляют от 0,7 до 5 *кал/моль·град*. Эти расхождения могут быть объяснены различием принятых значений молекулярных постоянных  $\text{PCl}_5$ . Уильмсурст и Бернштейн [4284] вычислили термодинамические функции  $\text{PCl}_5$  по колебательным постоянным, полученным самими авторами работы [4284]. Межатомные расстояния, вычисленные также авторами работы [4284] по правилу Баджера [596] из силовых постоянных, совпали с данными работы Роно [3537], принятыми в настоящем Справочнике. Однако при вычислении моментов инерции  $\text{PCl}_5$  авторами работы [4284] была допущена ошибка, благодаря чему вычисленные ими значения термодинамических функций  $\text{PCl}_5$  меньше, чем приведенные в табл. 125 (II), примерно на 0,3 *кал/моль·град*.

В первом издании Справочника термодинамические функции  $\text{PCl}_5$  не приводились.

$\text{POCl}_3$ . Термодинамические функции газообразного оксид-трихлорида фосфора, приведенные в табл. 126 (II), вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор с молекулярными постоянными, принятыми в табл. 119. Значения постоянных  $C_\Phi'$  и  $C_S'$ , входящих в формулы (II.243) и (II.244), а также значения  $\theta_n$ , принятые в расчетах, приведены в табл. 122.

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций  $\text{POCl}_3$  в основном обусловлены неучетом ангармоничности колебаний молекулы  $\text{POCl}_3$  и неточностью молекулярных постоянных. Они составляют 0,7; 4 и 5 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$ , соответственно.

Термодинамические функции газообразного  $\text{POCl}_3$  ранее вычисляли Стивенсон и Йост [3864] ( $\Phi_T^*$  до  $1000^\circ \text{K}$  и  $S_{298,16}^\circ$ ), Зьомек, Петровский и Уэлш [4389a] ( $S_{298,16}^\circ$ ), Отт и Джиок [3152a] (до  $500^\circ \text{K}$ ) и Зьомек и Петровский [4389b] (до  $1000^\circ \text{K}$ ). Цейзе [4381, 4384] были дополнены расчеты Стивенса и Йоста на основе молекулярных постоянных  $\text{POCl}_3$ , принятых в работе [3864]. Таблицы термодинамических функций, составленные Цейзе в работе

[4381], приводятся в книге Введенского [119a]. Расчеты Стивенсона и Йоста [3864] и Цейзе [4381, 4384] основывались на ошибочных значениях структурных параметров молекулы  $\text{POCl}_3$ , найденных Брокуэем и Бичем [958] (см. стр. 417). Вследствие этого значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работах [3864, 4381, 4384, 119a], примерно на  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  превосходят значения соответствующих величин в табл. 126 (II).

Зьомек, Петровский и Уэлш [4389a], приняв те же значения молекулярных постоянных  $\text{POCl}_3$ , что и в настоящем Справочнике, вычислили  $S_{298,15}^\circ = 77,37 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в согласии со значением, приведенным в табл. 126 (II). Правильность этого значения оспаривалась Оттом и Джиоком [3152a], которые на основании полученных ими результатов калориметрических измерений вычислили  $S_{298,15}^\circ = 77,75 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Однако значения  $S_{298,15}^\circ$ , вычисленные в работе [4389a] по молекулярным постоянным  $\text{POCl}_3$  и в работе [3152a] — по результатам калориметрических измерений, не противоречат друг другу, если принять во внимание, что погрешность значения  $S_{298,15}^\circ$ , вычисленного по молекулярным постоянным  $\text{POCl}_3$ , равна примерно  $1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Кроме того, не исключена возможность, что структура твердого  $\text{POCl}_3$  при  $0^\circ \text{ К}$  не является вполне упорядоченной, вследствие чего Отт и Джиок могли получить несколько завышенное значение  $S_{298,15}^\circ$ <sup>1</sup>. Эти обстоятельства не были приняты во внимание Оттом и Джиоком, которые истолковали отмеченное выше расхождение в значениях  $S_{298,15}^\circ$  ( $\text{POCl}_3$ , газ) как ошибку в отнесении основных частот молекулы  $\text{POCl}_3$ , хотя результаты анализов спектров  $\text{POCl}_3$  повода для такого вывода не давали (см. стр. 417). Изменив отнесение основных частот  $\text{POCl}_3$  так, чтобы вычисленное по ним значение  $S_{298,15}^\circ$  было близко к найденному ими по результатам калориметрических измерений, Отт и Джиок в работе [3152a] рассчитали значения термодинамических функций газообразного  $\text{POCl}_3$  в интервале температур  $15\text{—}500^\circ \text{ К}$ . Приведенные в работе [3152a] значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  превосходят значения соответствующих величин, приведенных в табл. 126 (II), на  $0,2\text{—}0,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

В 1961 г. Зьомек и Петровский [4389b] опубликовали таблицу значений термодинамических функций  $\text{POCl}_3$ , вычисленную по тем же значениям молекулярных постоянных, что и в настоящем Справочнике для  $T = 200\text{—}1000^\circ \text{ К}$ . Соответствующие значения термодинамических функций  $\text{POCl}_3$ , приведенные в работе [4389b] и в табл. 126 (II), совпадают. Возражения Отта и Джиока [3152a] в работе [4389b] не были рассмотрены.

Термодинамические функции  $\text{POCl}_3$  в первом издании Справочника не приводились.

## § 56. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием фосфора является  $\alpha$ -модификация кристаллического белого фосфора — **P (крист. бел.,  $\alpha$ )**.

Принятые в Справочнике значения энтальпии белого фосфора

$$H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1236 \pm 10 \text{ кал/г-атом,}$$

$$H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1264 \pm 10 \text{ кал/г-атом}$$

вычислены Хачкурузовым [435] на основании имеющихся в литературе данных о теплоемкости белого фосфора [1325, 1517, 4369]<sup>2</sup>, давлении его паров [1249, 2725] и превращении  $\beta$ -модификации белого фосфора в  $\alpha$ -модификацию [934, 935]<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Этим, в частности, объясняется завышенное значение  $S_{217,78}^\circ$  ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ , газ), полученное в работе [845a] (см. стр. 338).

<sup>2</sup> В работе [1325] приводятся данные о теплоемкости белого фосфора при  $50^\circ \text{ К}$ , в работе [1517] — при  $137, 233, 282^\circ \text{ К}$  и в работе [4369] — при  $273,15\text{—}317,35^\circ \text{ К}$ . В литературе имеются указания об измерениях теплоемкости белого фосфора Уэструмом [1014a] в интервале температур  $15\text{—}320^\circ \text{ К}$  и Морроу и Стивенсоном [2957] — от  $15$  до  $300^\circ \text{ К}$ . Однако результаты этих измерений не были опубликованы.

<sup>3</sup> Согласно расчетам [435], основанным на данных Бриджмана [934, 935], теплота превращения  $\beta$ -модификации белого фосфора в  $\alpha$ -модификацию при  $p = 1 \text{ атм}$  равна  $109 \text{ кал/г-атом}$  ( $T_{tr} = 196,3^\circ \text{ К}$ ) и при  $p = 6000 \text{ атм}$  равна  $139 \text{ кал/г-атом}$  ( $T_{tr} = 270,8^\circ \text{ К}$ ). В работе [935] и в справочнике [3508] приведено ошибочное значение последней величины, равное  $1350 \text{ кал/г-атом}$ .

**P (газ).** Принятое в Справочнике значение теплоты образования одноатомного фосфора

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{P, газ}) = 75,371 \pm 0,05 \text{ ккал/г-атом}$$

вычислено на основании принятых значений термодинамических величин для  $\text{P}_4$  и  $\text{P}_2$  (см. ниже).

**$\text{P}_2$  (газ).** Герцберг [2015] нашел преддиссоциационный предел состояния  $B^1\Sigma_4^+$  молекулы  $\text{P}_2$ , равный  $51\,959 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ , и показал, что он соответствует диссоциации на атомы фосфора  $\text{P}(^4\text{S}) + \text{P}(^2\text{D})$ . Возбужденное состояние  $^2\text{D}$  атома фосфора является дублетным и состоит из подсостояний  $^2\text{D}_{3/2}$  и  $^2\text{D}_{5/2}$  с энергиями, равными, соответственно, 11361,7 и 11376,5  $\text{см}^{-1}$ .

В настоящее время отсутствуют какие-либо данные, позволяющие однозначно определить, с каким из этих подсостояний коррелирует состояние  $B^1\Sigma$  молекулы  $\text{P}_2$ . В связи с этим в Справочнике принимается среднее значение  $D_0(\text{P}_2) = 51\,959 - 11\,369 = 40\,590 \text{ см}^{-1}$  или

$$D_0(\text{P}_2) = 116,057 \pm 0,09 \text{ ккал/моль.}$$

Ему соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{P}_2, \text{газ}) = 34,685 \pm 0,05 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{P}_4$  (газ).** Молекула  $\text{P}_4$  является основным продуктом испарения фосфора, и теплота ее образования может быть вычислена по результатам измерений давления паров фосфора. Обзор работ по измерению давления паров фосфора приведен в работе Хачкурузова [435]. Наиболее точные данные были получены Дэйнтонем и Кимберли [1249]. Давление паров фосфора в этой работе было измерено в интервале температур 250—314° К методом меченых атомов. По результатам измерений Дэйнтона и Кимберли и значениям термодинамических функций белого фосфора [435] было вычислено принятое в Справочнике значение

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{P}_4, \text{газ}) = 15,751 \pm 0,05 \text{ ккал/моль.}$$

Прейнер и Брокмёллер [3317] и Сток, Гибсон и Стэм [3866] измерили константу равновесия реакции диссоциации:  $\text{P}_4(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{P}_2(\text{газ})$  в интервале температур 1100—1500° К. Как показали Стивенсон и Йост [3864, 4365], более надежны данные Стока и др. [3866]. По этим данным авторы Справочника вычислили  $D_0(\text{P}_4 \rightarrow 2\text{P}_2) = 53,62 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}$ . Выполненное Дровартом и Гольдфингером [1407] масс-спектрометрическое исследование равновесий в парах фосфора привело к величине  $D_{298}(\text{P}_4 \rightarrow 2\text{P}_2) = 55,7 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ , или  $D_0(\text{P}_4 \rightarrow 2\text{P}_2) = 54,0 \text{ ккал/моль}$ . Эта величина хорошо согласуется с вычисленной по данным Стока и др. [3866], но менее точна.

Принятое в Справочнике значение энергии диссоциации молекул  $\text{P}_4$  на атомы

$$D_0(\text{P}_4) = 285,733 \pm 0,2 \text{ ккал/моль} \quad \text{ж}$$

основано на принятом в Справочнике значении  $D_0(\text{P}_2)$  и приведенном выше значении  $D_0(\text{P}_4 \rightarrow 2\text{P}_2)$ , вычисленном по данным Стока и др. [3866].

**PO(газ).** Линейная экстраполяция наблюдавшихся уровней колебательной энергии основного электронного состояния молекулы PO приводит к явно завышенному значению  $D_0(\text{PO}) = 57\,000 \text{ см}^{-1}$ , или 163 ккал/моль [1705, 1402]. Более удовлетворительное значение  $D_0(\text{PO}) = 143 \text{ ккал/моль}$  было вычислено Румпфом [3567] по результатам спектроскопического изучения холодного свечения белого фосфора. Это значение с погрешностью  $\pm 12 \text{ ккал/моль}$  было рекомендовано Гейдоном [1668].

Дресслер [1402] короткой экстраполяцией уровней колебательной энергии PO в состоянии  $B^2\Sigma^+$  нашел, что диссоциационный предел этого состояния совпадает с преддиссоциационным пределом в состоянии  $F$ , расположенным над уровнем  $v = 0$  состояния  $X^2\Pi$ , примерно на  $55\,000 \text{ см}^{-1}$ . Ошибочно предполагая, что состояние  $B$  является состоянием типа  $^2\Pi$ , в котором PO диссоциирует на  $\text{P}(^2\text{D}) + \text{O}(^3\text{P})$ , он получил  $D_0(\text{PO}) = 55\,000 - 11\,370 = 43\,630 \text{ см}^{-1}$ , или 124,7 ккал/моль. Поскольку, однако, состояние  $B$  является состоянием

типа  ${}^2\Sigma^+$ , молекула PO в этом состоянии должна диссоциировать на невозбужденные атомы [1402, 3314a], т. е. диссоциационные пределы PO в состояниях  $X^2\Pi_r$  и  $V^2\Sigma^+$  должны совпадать. В связи с этим Поттер и Дистефано [3314a] заново рассмотрели вопрос о величине  $D_0(\text{PO})$ . Эти авторы указали на наблюдавшиеся Дурга и Рао [1422] преддиссоциации PO в состояниях  $E$  и  $E'$  (см. табл. 116) при  $49\,000\text{ см}^{-1}$  и нашли, что если ввести в значение  $D'_0$  получающееся линейной экстраполяцией уровней колебательной энергии PO в состоянии  $V^2\Sigma^+$ , поправку Гейдона [1668], то получается значение  $D_0(\text{PO}) = 49\,500\text{ см}^{-1}$ . Вследствие этого Поттер и Дистефано приняли в работе [3314a] значение  $D_0(\text{PO}) = 49\,000\text{ см}^{-1} \cong \cong 140\text{ ккал/моль}$ , которое согласуется со значением  $D_0(\text{PO})$ , найденным Румпфом [3567], и с принятыми в Справочнике значениями энергий диссоциации молекул NO, SiO и SO (см. табл. 115, 206, 88).

В работах [1422, 1402] наблюдались переходы только на уровни  $v = 0$  в состояниях  $E$  и  $E'$ , что Дурга и Рао [1422] объяснили преддиссоциацией между уровнями  $v = 0$  и  $v = 1$  этих состояний, которая, согласно Поттеру и Дистефано [3314a], совпадает с диссоциационными пределами состояний  $V^2\Sigma^+$  и  $X^2\Pi_r$ . На основании данных, приведенных в работе [1422], можно утверждать в таком случае, что диссоциационный предел молекулы PO в состоянии  $X^2\Pi_r$  равен  $49\,500 \pm 700\text{ см}^{-1}$ , чему соответствует

$$D_0(\text{PO}) = 141,5 \pm 2,0\text{ ккал/моль}.$$

Приведенное значение  $D_0(\text{PO})$  принято в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{PO, газ}) = -7,142 \pm 2\text{ ккал/моль}.$$

**$\text{P}_4\text{O}_6$  (газ).** В работах Ожье [3118] и Бергло [781] приведены значения теплоты образования  $\text{P}_4\text{O}_6$  (крист.), равные  $-488$  и  $-156\text{ ккал/моль}$  соответственно. Данные, на которых основывались эти результаты, и методы их измерения не были опубликованы.

Кёрнер и Даниэлс [2455] определили теплоту сгорания красного фосфора в токе NO. Как показал химический анализ, продукты сгорания в таких условиях состоят из  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{P}_4\text{O}_6$ , причем содержание  $\text{P}_4\text{O}_6$  меняется от опыта к опыту (от 22 до 34%). Из опытов Кёрнер и Даниэлс вычислили значение теплоты образования  $\text{P}_4\text{O}_6$ , равное  $-540 \pm 8\text{ ккал/моль}^1$ . Скуратов с сотрудниками [35] исправили неточность, допущенную в расчетах Кёрнера и Даниэлса, и получили значение  $-521 \pm 22\text{ ккал/моль}$ . Нужно отметить, что использованный в работе [2455] метод анализа продуктов сгорания не обеспечивал возможность определения еще одного известного окисла фосфора —  $\text{P}_4\text{O}_8$ , что может явиться источником некоторой ошибки.

Значение теплоты образования  $\text{P}_4\text{O}_6$  может быть оценено путем сравнения теплот образования окислов элементов — аналогов фосфора. Отношение теплот образования трехокисей и пятиокисей As, Sb и N [3509] примерно равно 0,72. Полагая, что это соотношение будет выполняться для фосфора, получим значение теплоты образования трехоксида фосфора, равное  $-516\text{ ккал/моль}$ , что практически совпадает с найденным в работе [35].

Значение теплоты сублимации трехоксида фосфора  $\Delta H_{s_{298,15}} = 17\text{ ккал/моль}$  было вычислено на основании данных Келли по теплоте плавления [2356] и теплоте испарения [2355] трехоксида фосфора и термодинамическим функциям жидкой трехоксида фосфора, рассчитанным по методике Веннера [127].

На основании значения  $\Delta H_{f_{298,15}}^\circ(\text{P}_4\text{O}_6, \text{ крист.}) = -521 \pm 22\text{ ккал/моль}$  [35] и приведенного выше значения теплоты сублимации  $\text{P}_4\text{O}_6$  находим величину

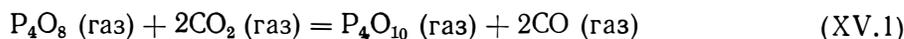
$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{P}_4\text{O}_6, \text{ газ}) = -504 \pm 22\text{ ккал/моль},$$

которая принимается в Справочнике. Ей соответствует

$$D_0(\text{P}_4\text{O}_6) = 1153,731 \pm 22\text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> По имеющимся в работе [2455] данным можно заключить, что эта величина относится к трехокиси фосфора в твердом состоянии. Однако Чарнли и Скиннер [1091] относят ее к жидкому состоянию.

**P<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (газ).** Эммет и Шульц [1481] определили значения константы равновесия реакции



в интервале температур 1270—1300° К. Основываясь на этих данных и значениях термодинамических свойств компонентов реакции, принятых в настоящем Справочнике, был вычислен тепловой эффект реакции (XV.1)  $\Delta H_0 = 18 \pm 6$  ккал/моль и величина теплоты образования четырехоксида фосфора:

$$\Delta H^\circ f_0 (\text{P}_4\text{O}_8, \text{газ}) = -563 \pm 8 \text{ ккал/моль},$$

принятая в Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0 (\text{P}_4\text{O}_8) = 1336,38 \pm 8 \text{ ккал/моль}.$$

**P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (газ).** Результаты измерений теплоты сгорания фосфора, полученные до 1934 г., были рассмотрены Быховским и Россини [813]. Наиболее надежные данные были получены Жираном [1756]. Расчеты Быховского и Россини [813], основанные на этих данных, привели к значению  $\Delta H^\circ f_{298,15} (\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{тв.}) = -720$  ккал/моль.

Кёрнер и Даниэлс [2455] измерили теплоту сгорания красного фосфора в токе смеси азота и кислорода, что позволило им вычислить  $\Delta H^\circ f_{298,15} (\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{тв.}) = -710 \pm 4$  ккал/моль. Скуратов с сотрудниками [35] заново провели вычисления по данным работы [2455] и получили несколько большее значение:  $\Delta H^\circ f_{298,15} (\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{тв.}) = -714 \pm 6$  ккал/моль.

Для теплоты образования низкотемпературной модификации пятиоксида фосфора принимается значение  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -717 \pm 5$  ккал/моль, среднее между значениями, вычисленными на основании измерений Жирана [1756] и Кёрнера и Даниэлса [2455].

Наиболее точные измерения давления паров пятиоксида фосфора выполнены Хиллом, Фаустом и Хендриком [2075]. По этим данным было вычислено значение теплоты сублимации пятиоксида фосфора  $\Delta H_{s_{298,15}} = 30,3 \pm 1$  ккал/моль<sup>1</sup>.

В Справочнике принимается значение теплоты образования пятиоксида фосфора в газообразном состоянии

$$\Delta H^\circ f_0 (\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{газ}) = -687 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное при помощи приведенных выше значений теплоты образования и теплоты сублимации P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (крист.). Этому значению соответствует

$$D_0 (\text{P}_4\text{O}_{10}) = 1570,133 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

**РН (газ).** Принятое в Справочнике значение

$$D_0 (\text{РН}) = 70 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

оценено по соотношению

$$\frac{D_0 (\text{РН})}{D_0 (\text{РН}_3)} = \frac{D_0 (\text{NH})}{D_0 (\text{NH}_3)}.$$

В расчете были использованы значения энергии диссоциации NH и NH<sub>3</sub> из табл. 114 и значение D<sub>0</sub> (РН<sub>3</sub>), вычисленное на основании приведенного в справочнике [3508] значения  $\Delta H^\circ f_{298,15} (\text{РН}_3, \text{газ}) = 2,21$  ккал/моль. Принятому значению энергии диссоциации РН соответствует

$$\Delta H^\circ f_0 (\text{РН}, \text{газ}) = 57,003 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> В работе [2075] была найдена величина  $\Delta H_{s_{32}} = 22,7 \pm 0,5$  ккал/моль. Пересчет к 298,15° К осуществился при помощи оцененных в работе [469] значений теплоемкости пятиоксида фосфора в кристаллическом состоянии.

**PF (газ).** Принятое в Справочнике значение

$$D_0(\text{PF}) = 105 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

оценено по соотношению

$$\frac{D_0(\text{PF})}{D_0(\text{PF}_3)} = \frac{D_0(\text{NH})}{D_0(\text{NH}_3)}$$

В расчете были использованы значения  $D_0(\text{NH})$  и  $D_0(\text{NH}_3)$  из табл. 114 и значение  $D_0(\text{PF}_3)$  из табл. 123. Принятому значению энергии диссоциации PF соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{PF, газ}) = -11,129 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**PF<sub>2</sub> (газ).** Принятое в Справочнике значение

$$D_0(\text{PF}_2) = 215 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

оценено по методике, предложенной Карапетьянцем. Для построения графика были использованы значения энергии диссоциации NH, NH<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> из табл. 114 и PF и PF<sub>3</sub> из табл. 123.

Принятому значению  $D_0(\text{PF}_2)$  соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{PF}_2, \text{газ}) = -102,629 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**PF<sub>3</sub> (газ).** Бертло [788] измерил теплоту растворения PF<sub>3</sub> в водном растворе поташа. Однако вследствие неопределенности состава продуктов реакции значение теплоты образования PF<sub>3</sub> не могло быть вычислено по этим данным. Оценка теплоты образования PF<sub>3</sub> по методу полусумм, изложенному в работе [469], приводит к значению

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PF}_3, \text{газ}) = -215 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в Справочнике. При вычислении были использованы теплоты образования PCl<sub>3</sub> (газ) и PBr<sub>3</sub> (газ) по данным [3508]. Оценки, выполненные по методам Капустинского и Карапетьянца, подтверждают принятую величину теплоты образования PF<sub>3</sub>. Принятому значению  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PF}_3, \text{газ})$  соответствует

$$D_0(\text{PF}_3) = 344,533 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**PF<sub>5</sub> (газ).** Сравнивая теплоты образования фторидов элементов второго периода таблицы Менделеева, Сю [3895] вычислил значение теплоты образования пятифтористого фосфора — 335 ккал/моль. Более надежная оценка была выполнена Капустинским [209]. Полученное Капустинским значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PF}_5, \text{газ}) = -315 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

подтвержденное оценкой методом полусумм [469], принимается в Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{PF}_5) = 479,88 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**POF<sub>3</sub> (газ).** Эбель и Бречер [1443] измерили тепловой эффект реакции: PF<sub>3</sub> (газ) +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> (газ) = POF<sub>3</sub> (газ),  $\Delta H^\circ_{298} = -70,6 \pm 1,0$  ккал. Согласно принятому в настоящем Справочнике значению теплоты образования PF<sub>3</sub>, данные Эбеля и Бречера приводят к следующему значению теплоты образования POF<sub>3</sub>:

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{POF}_3, \text{газ}) = -286 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение, принятое в настоящем Справочнике, подтверждается результатами расчета методом полусумм [469]<sup>1</sup>. Принятому значению теплоты образования  $\text{POF}_3$  соответствует

$$D_0(\text{POF}_3) = 473,760 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{PCl}$  (газ). Принятое в Справочнике значение

$$D_0(\text{PCl}) = 68 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

оценено по соотношению

$$\frac{D_0(\text{PCl})}{D_0(\text{PCl}_3)} = \frac{D_0(\text{NH})}{D_0(\text{NH}_3)}.$$

В расчете были использованы значения энергии диссоциации  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_3$  (см. табл. 114) и  $\text{PCl}_3$  (см. табл. 123). Принятому значению  $D_0(\text{PCl})$  соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{PCl}, \text{газ}) = 35,921 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{PCl}_3$  (газ). Томсен [3981] и Бергло и Лугинин [794] измерили теплоту гидролиза  $\text{PCl}_3$  (жидк.) и нашли  $\Delta H_{291} = -65,1 \text{ ккал/моль}$ . Быховский и Россини [813] вычислили по этим данным значение теплоты образования  $\text{PCl}_3$  (жидк.), равное  $-76,9 \text{ ккал/моль}$ .

Теплота гидролиза  $\text{PCl}_3$  (жидк.) была измерена также Нилом и Вильямсом [3035a] и Чарнли и Скиннером [1091]. В этих работах были получены близкие значения теплоты образования  $\text{PCl}_3$  (жидк.), равные  $-79,6 \text{ ккал/моль}$  [3035a] и  $-79,4 \text{ ккал/моль}$  [1091]. Основным источником погрешностей величин, полученных Нилом и Вильямсом [3035a] и Чарнли и Скиннером [1091], является неточное значение теплоты образования  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , используемое в расчетах. Поэтому Нил и Вильямс [3036] провели измерения теплоты гидролиза  $\text{PCl}_3$  (жидк.) в водном растворе брома. В таких условиях продуктом гидролиза  $\text{PCl}_3$  оказывается  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Поскольку теплота образования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  известна более точно, чем теплота образования  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , найденное Нилом и Вильямсом в работе [3036] значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PCl}_3, \text{жидк.}) = -74,4 \text{ ккал/моль}$  является более точным. Это значение с учетом вычисленной Келли [2355] теплоты испарения  $\Delta H_{298}(\text{PCl}_3, \text{жидк.}) = 8,2 \pm 1 \text{ ккал/моль}$  приводит к значению

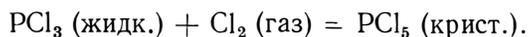
$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PCl}_3, \text{газ}) = -66,2 \pm 2 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{PCl}_3) = 226,483 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{PCl}_5$  (газ). Томсен [3981] и Бергло и Лугинин [794] измерили теплоту растворения кристаллического  $\text{PCl}_5$  в воде, что позволило Быховскому и Россини [813] вычислить  $\Delta H^\circ f_{291,15}(\text{PCl}_5, \text{крист.}) = -106,5 \text{ ккал/моль}$ . Расчеты в работе [3508], основанные на использовании результатов измерений [3981, 794] и более точных значений теплот образования компонентов реакции, привели к значению  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PCl}_5, \text{крист.}) = -110,7 \text{ ккал/моль}$ . Этому значению соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PCl}_5, \text{газ}) = -95,2 \text{ ккал/моль}$ , так как  $\Delta H_{298,15}(\text{PCl}_5, \text{крист.}) = 15,5 \text{ ккал/моль}$ , согласно измерениям Фишера и Юбермана [1565].

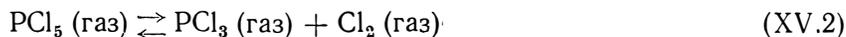
Томсен [3981] измерил также теплоту реакции



Найденному значению  $\Delta H = -29,69 \text{ ккал/моль}$  соответствует  $\Delta H_f(\text{PCl}_5, \text{крист.}) = -104,1 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H_f(\text{PCl}_5, \text{газ}) = -89,6 \text{ ккал/моль}$ .

<sup>1</sup> При расчетах использовались значения теплот образования  $\text{POCl}_3$ , принятое в настоящем Справочнике, и  $\text{POBr}_3$  [3508]. Теплота сублимации  $\text{POBr}_3$  была определена путем применения ряда расчетных методов, рассмотренных в обзоре [468].

Результаты измерения константы равновесия реакции



были рассмотрены Быховским и Россини [813], которые вычислили тепловой эффект этой реакции, равный  $21 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ . Новые, более точные измерения константы равновесия реакции (XV.2) в интервале 422—502° К были выполнены Фишером и Юберманом [1565]. На основании принятых в Справочнике значений термодинамических функций компонентов равновесия реакции (XV.2) было найдено значение  $\Delta H_0 = 21,45 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ . Близкие значения были получены Уильямсхурстом и Бернштейном [4284] и Стивенсоном и Йостом [3864] по данным Холланда [2106] и Фишера и Юбермана [1565].

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^{\circ} f_0 (\text{PCl}_5, \text{газ}) = -87 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

основанное на результатах измерений константы равновесия реакции (XV.1). Ему соответствует

$$D_0 (\text{PCl}_5) = 305,121 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

**POCl<sub>3</sub> (газ).** Для расчета теплоты образования POCl<sub>3</sub> служат результаты измерений теплоты гидролиза жидкого POCl<sub>3</sub>, полученные рядом исследователей. Впервые измерения теплоты гидролиза жидкого POCl<sub>3</sub> были проведены Бертло и Лугининым [794] и Томсеном [3981]. Расчеты теплоты образования жидкого POCl<sub>3</sub>, проведенные на основании этих данных в справочниках [813, 3508], привели, соответственно, к значениям  $-147,1 \text{ ккал/моль}$  (при  $T = 291,15^{\circ} \text{ К}$ ) и  $-151 \text{ ккал/моль}$  (при  $T = 298,15^{\circ} \text{ К}$ ).

Значительно более точные результаты измерений теплоты гидролиза жидкого POCl<sub>3</sub> были получены Нилом и Вильямсом [3035a] и Чарнли и Скиннером [1091]. В этих работах для  $\Delta H^{\circ} f_{298,15} (\text{POCl}_3, \text{жидк.})$  были получены значения, равные  $-144,4$  и  $-143,8 \text{ ккал/моль}$ . Результаты эти равноценны. Поэтому в настоящем Справочнике принимается среднее значение  $\Delta H^{\circ} f_{298,15} (\text{POCl}_3, \text{жидк.}) = -144,1 \text{ ккал/моль}$ , которое с  $\Delta H v_{298,15} (\text{POCl}_3, \text{жидк.}) = 9,5 \text{ ккал/моль}$  [3508] приводит к значению

$$\Delta H^{\circ} f_{298,15} (\text{POCl}_3, \text{газ}) = -134,6 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

принятому в Справочнике. Ему соответствует

$$D_0 (\text{POCl}_3) = 353,234 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}.$$

**PS (газ).** Энергия диссоциации молекулы PS экспериментально не определялась. Отношения энергий диссоциации молекул NO и NS, SiO и SiS, SO и S<sub>2</sub> равны  $1,25 \pm 0,05$ . Предполагая, что это соотношение сохраняется и для соответствующих двухатомных соединений фосфора, авторами Справочника было получено

$$D_0 (\text{PS}) = 100 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

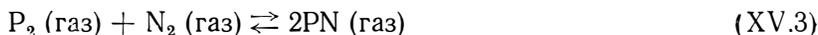
Определенное таким образом значение  $D_0 (\text{PS})$  принято в Справочнике. Ему соответствует

$$\Delta H^{\circ} f_0 (\text{PS}, \text{газ}) = 40,058 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

**PN (газ).** В результате ненадежной экстраполяции по уровням колебательной энергии основного ( $X^1\Sigma$ ) и возбужденного ( $A^1\Pi$ ) электронных состояний молекулы PN были получены два значения  $D_0 (\text{PN})$ , равные 180 и 145 ккал/моль. В монографиях Герцберга [2020] и Гейдона [1668] было рекомендовано меньшее значение.

К несколько большей величине  $D_0 (\text{PN}) = 152 \pm 7 \text{ ккал/моль}$  приводят расчеты, основанные на использовании теплоты сгорания твердого нитрида фосфора PN, измеренной Ветровым [4226, 4225] ( $\Delta H c_{298,15} = -166,8 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$ ), и оцененного в работе [416a] значения теплоты его сублимации ( $\Delta H s_{298,15} = 50 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ ).

Наиболее точные значения термодинамических величин для PN основаны на результатах измерений Хафманом и др. [2143] константы равновесия реакции



в интервале температур 900—2000° С. Расчеты по данным работы [2143] приводят к значению теплового эффекта реакции (XV.3), равному  $\Delta H_0 = 13,83 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0 (\text{PN}) =$

$\approx 163,65$  ккал/моль. Практически то же значение  $D_0$  (PN) было получено в работе [2143]; его погрешность оценена в  $\pm 1,0$  ккал/моль. На основании этих расчетов в Справочнике принимается

$$D_0(\text{PN}) = 164 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

чему соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{PN, газ}) = 23,907 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 123

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин фосфора и его соединений

| Вещество                       | Состояние              | $D_0$     | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|--------------------------------|------------------------|-----------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| P                              | Крист., бел., $\alpha$ | —         | 0                    | 0                           | 0                           | 1236                           | 1264                           |
| P                              | Газ                    | —         | 75 371               | 75 591                      | 75 588                      | 1456                           | 1481                           |
| P <sub>2</sub>                 | »                      | 116 057   | 34 685               | 34 303                      | 34 285                      | 2090                           | 2128                           |
| P <sub>4</sub>                 | »                      | 285 733   | 15 751               | 14 104                      | 14 073                      | 3297                           | 3378                           |
| PO                             | »                      | 141 500   | -7 142               | -7 192                      | -7 200                      | 2206                           | 2244                           |
| P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>  | »                      | 1 153 731 | -498 325             | -503 957                    | -504 000                    | 5432                           | 5606                           |
| P <sub>4</sub> O <sub>8</sub>  | «                      | 1 336 380 | -563 000             | -569 896                    | -569 948                    | 6208                           | 6408                           |
| P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | «                      | 1 570 133 | -678 779             | -686 940                    | -687 000                    | 6983                           | 7210                           |
| PH                             | »                      | 70 000    | 57 003               | 56 767                      | 56 757                      | 1992                           | 2027                           |
| PF                             | »                      | 105 000   | -11 129              | -11 322                     | -11 331                     | 2080                           | 2118                           |
| PF <sub>2</sub>                | »                      | 215 000   | -102 629             | -103 363                    | -103 377                    | 2575                           | 2627                           |
| PF <sub>3</sub>                | »                      | 344 533   | -213 662             | -214 985                    | -215 000                    | 3023                           | 3092                           |
| PF <sub>5</sub>                | »                      | 479 880   | -312 009             | -314 974                    | -315 000                    | 3454                           | 3550                           |
| POF <sub>3</sub>               | »                      | 473 760   | -283 902             | -285 980                    | -286 000                    | 3288                           | 3370                           |
| PCl                            | »                      | 68 000    | 35 921               | 35 765                      | 35 757                      | 2156                           | 2197                           |
| PCl <sub>3</sub>               | »                      | 226 483   | -65 462              | -66 197                     | -66 200                     | 3731                           | 3817                           |
| PCl <sub>5</sub>               | »                      | 305 121   | -87 000              | -88 291                     | -88 287                     | 5328                           | 5462                           |
| POCl <sub>3</sub>              | »                      | 353 234   | -133 226             | -134 595                    | -134 600                    | 4117                           | 4218                           |
| PS                             | »                      | 100 000   | 40 058               | 40 184                      | 40 169                      | 2387                           | 2428                           |
| PN                             | »                      | 164 000   | 23 907               | 23 697                      | 23 686                      | 2044                           | 2079                           |

## УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ

(C, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, CO, CO<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, HCO, H<sub>2</sub>CO, FCO, F<sub>2</sub>CO, HFCO, ClCO, Cl<sub>2</sub>CO, FCICO)

В Справочнике рассмотрены термодинамические свойства большой группы соединений, содержащих углерод. В настоящей главе рассмотрены углерод, соединения углерода с кислородом и соединения углерода с кислородом и водородом, кислородом и фтором или кислородом и хлором. В гл. XVII рассмотрен метан, в гл. XVIII — этилен, в гл. XIX — ацетилен и их галоидопроизводные соединения. Соединения углерода, содержащие более двух атомов углерода (за исключением C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), в Справочнике не рассмотрены. Не включены в Справочник также этан и его производные. В гл. XX рассмотрены продукты диссоциации метана, этилена и ацетилена и их фтор-хлорзамещенных. В главе XXI представлены простейшие соединения углерода с серой (CS, CS<sub>2</sub>, COS), азотом (CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN, FCN) и фосфором (CP).

Нужно отметить, что метан, этилен и ацетилен, их галоидозамещенные и соединения углерода с азотом являются веществами термодинамически мало устойчивыми и при нагревании распадаются с выделением углерода в аморфном состоянии (сажи). Наибольшей устойчивостью обладают соединения углерода с кислородом. Высокое значение энергии диссоциации окиси углерода (около 255,8 ккал/моль) приводит к тому, что это соединение не диссоциирует даже при очень высоких температурах.

В Справочнике приведены термодинамические свойства двух аллотропных кристаллических модификаций элементарного углерода — графита и алмаза. При обычном давлении и температуре термодинамически равновесной модификацией углерода является графит, принимаемый за стандартное состояние углерода. Однако превращение алмаза в графит («графитация») начинает происходить с заметной скоростью только при температурах выше 1300° К.

Помимо кристаллических модификаций, известны также различные разновидности так называемого аморфного углерода — сажа, кокс, древесный и животный уголь и т. п. Теплоты образования этих веществ из графита составляют от 0,5 до 3,4 ккал/г-атом [98, 813]. Рентгенографические исследования «аморфного» углерода показывают, что он состоит в основном из очень мелких и беспорядочно расположенных кристалликов графита [306]. При нагревании до 2000—3000° К «аморфный» углерод превращается в графит. Термодинамические свойства «аморфного» углерода, так же как и других веществ в аморфном состоянии, в Справочнике не рассматриваются.

Несмотря на то что длительный спор о значении теплоты сублимации углерода в настоящее время уже решен, состав продуктов испарения углерода, особенно при высоких температурах, остается не выясненным. Помимо рассмотренных в Справочнике соединений C, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>, имеются указания о присутствии в насыщенных парах углерода таких соединений, как C<sup>-</sup>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> [1113, 1405], и еще более сложных молекул [3256]. Вопрос этот требует дальнейшего уточнения.

Устойчивые соединения углерода с кислородом в Справочнике представлены полностью. Помимо известных окислов CO и CO<sub>2</sub>, приведены также термодинамические свойства сравнительно мало устойчивой в обычных условиях молекулы C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

В группу соединений с формулой X<sub>2</sub>CO, или XYCO, где X и Y — водород, фтор или хлор, входит ряд соединений в общем случае мало устойчивых. Однако в определенных условиях эти соединения (особенно F<sub>2</sub>CO) могут являться важными составными частями продуктов реакций. В Справочник включены также HCO, FCO и ClCO — продукты диссоциации упомянутых выше соединений типа X<sub>2</sub>CO.

В целом термодинамические данные, приведенные в настоящей главе и в других главах, где рассматриваются соединения углерода, дают возможность провести достаточно точные расчеты составов и термодинамических свойств продуктов взаимодействия углерода с кислородом, водородом, галогенами, серой, фосфором и азотом.

### § 57. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

С. Атом углерода в основном  ${}^3P$ -состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ , которой соответствуют еще два состояния:  ${}^1D$  и  ${}^1S$ . При возбуждении одного  $2p$ -электрона возникает группа состояний  $1s^2 2s^2 2p({}^2P)nl$ , ионизационный предел которой расположен на  $90878,3 \text{ см}^{-1}$  выше нижнего  ${}^3P_0$ -подсостояния. Эта группа состоит из триплетных и синглетных термов с  $L = 1$  при  $l = 0$  и  $L = l, l \pm 1$  при  $l > 0$ . С возбуждением одного  $2s$ -электрона связаны еще четыре группы термов:  $1s^2 2s 2p^2({}^4P)nl'$ ;  $1s^2 2s 2p^2({}^2D)nl''$ ;  $1s^2 2s 2p^2({}^2S)nl'''$ ;  $1s^2 2s 2p^2({}^2P)nl''''$ . Термы других групп, соответствующие возбуждению  $1s$ -электронов или одновременному возбуждению двух электронов с  $n = 2$ , имеют энергии, превышающие  $200\,000 \text{ см}^{-1}$ , и в настоящем Справочнике не рассматриваются.

В табл. 124 приведены уровни атома углерода, соответствующие электронным конфигурациям  $1s^2 2s^2 2p^2$ ,  $1s^2 2s^2 2pnl$  и  $1s^2 2s 2p^2 nl$ , со значениями  $n \leq 13$ . Энергии возбуждения этих состояний приняты на основании величин, рекомендуемых Мур [2941]. Состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень со средней энергией и суммарным статистическим весом. Следует отметить, что для группы  $1s^2 2s^2 2pnl$  в сводке [2941] приводятся данные только о состояниях с  $n \leq 11$ , причем главным образом для  $S$ - и  $D$ -термов.

Таблица 124

Уровни энергии атома углерода

| Номер уровня | Состояние                |           | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|-----------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм      |                    |                           |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p^2$         | ${}^3P_0$ | 1                  | 0                         |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p^2$         | ${}^3P_1$ | 3                  | 16,4                      |
| 2            | $1s^2 2s^2 2p^2$         | ${}^3P_2$ | 5                  | 43,5                      |
| 3            | $1s^2 2s^2 2p^2$         | ${}^1D$   | 5                  | 10193,7                   |
| 4            | $1s^2 2s^2 2p^2$         | ${}^1S$   | 1                  | 21648,4                   |
| 5            | $1s^2 2s 2p^3$           | ${}^5S$   | 5                  | 33735,2                   |
| 6            | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3s$ | ${}^3P$   | 9                  | 60370                     |
| 7            | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3s$ | ${}^1P$   | 3                  | 61982                     |
| 8            | $1s^2 2s 2p^3$           | ${}^3D$   | 15                 | 64090                     |
| 9            | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3p$ | ${}^1P$   | 3                  | 68858                     |
| 10           | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3p$ | ${}^3D$   | 15                 | 69720                     |
| 11           | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3p$ | ${}^3S$   | 3                  | 70744                     |
| 12           | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3p$ | ${}^3P$   | 9                  | 71375                     |
| 13           | $1s^2 2s^2 2p({}^2P) 3p$ | ${}^1D$   | 5                  | 72611                     |

Таблица 124 (продолжение)

| Номер<br>уровня | Состояние  |   | Статисти-<br>ческий вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|---|-------------------------|------------------------------|
|                 | электронная конфигурация   | терм  |                         |                              |
| 14              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 3p$  | $^1S$   | 1                       | 73976                        |
| 15              | $1s^2 2s^2 2p^3$   | $^3P$   | 9                       | 75256                        |
| 16              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 3d$  | $^1D$   | 5                       | 77680                        |
| 17              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 4s$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 3d$   | $P$<br>$F, ^3D, ^1P$  | 58                      | 78300                        |
| 18              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 3d$  | $^3P$   | 9                       | 79320                        |
| 19              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 4p$  | $^3D, ^1P$  | 18                      | 80260                        |
| 20              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 4p$  | $^3S, ^3P, ^1D$   | 17                      | 81420                        |
| 21              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 4p$  | $^1S$   | 1                       | 82252                        |
| 22              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 4d$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 5s$   | $P, D, F$<br>$^1P, ^3P^*$   | 72                      | 83850                        |
| 23              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 5p$  | $^3S^*, ^1P, ^3P^*, ^3D$  | 30                      | 84950                        |
| 24              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 5p$  | $^1D, ^1S$  | 6                       | 85440                        |
| 25              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 5d$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 6s$   | $P, D, F$<br>$^1P, ^3P^*$   | 72                      | 86380                        |
| 26              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 6p$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 6d$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 7s$  | $S^*, P^*, D^*$<br>$P, D, F$<br>$^1P, ^3P^*$  | 108                     | 87720                        |
| 27              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 7p$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 7d$   | $S^*, P^*, D^*$<br>$P, ^1D^*, ^3D, F$   | 96                      | 88570                        |
| 28              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 8s$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 8p$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 8d$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 9s$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 9p$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 9d$ | $P^*$<br>$S^*, P^*, D^*$<br>$^1P^*, ^3P, ^1D^*, ^3D, F$<br>$P^*$<br>$S^*, P^*, D^*$<br>$P^*, ^1D^*, ^3D, F$ | 216                     | 89290                        |
| 29              | $1s^2 2s^2 2p (^2P) 10s, 11s$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 10p, 11p$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P) 10d, 11d$  | $P^*$<br>$S^*, P^*, D^*$<br>$P^*, ^1D^*, ^3D, F^*$  | 216                     | 89870                        |
| 30              | $1s^2 2s^2 2p (^2P), 3 \leq n \leq 13$<br>$3 \leq l \leq 12$<br>$1s^2 2s^2 2p (^2P), n=12, 13, l=0,1,2$  | $L =  l ,  l \pm 1 $  | 5040 <sup>a</sup>       | 90878                        |
| 31              | $1s^2 2s^2 2p^3$<br>$1s^2 2s^2 2p^2 (^4P) 3s$  | $^3S, ^1P, ^1D$<br>$^5P$  | 26                      | 104600                       |

Таблица 124 (окончание)

| Номер уровня | Состояние   |                                      | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|---|--------------------------------------|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация  | терм                                 |                    |                    |
| 32           | $1s^2 2s 2p^2 (^4P) 3p 3d$<br>$1s^2 2s 2p^2 (^4P), 4 \leq n \leq 13$<br>$0 \leq l \leq 12$<br>$1s^2 2s 2p^2 (^4P) 3s$ | $L =  l ,  l \pm 1 $<br><br>$^3P^*$  | 12009 <sup>б</sup> | 133880             |
| 33           | $1s^2 2s 2p^2 (^2D), 3 \leq n \leq 13$<br>$0 \leq l \leq 12$  | $L =  l ,$<br>$ l \pm 1 ,  l \pm 2 $ | 10020 <sup>в</sup> | 165809             |
| 34           | $1s^2 2s 2p^2 (^2S), 3 \leq n \leq 13$<br>$0 \leq l \leq 12$  | $L =  l $                            | 2002 <sup>г</sup>  | 187372             |
| 35           | $1s^2 2s 2p^2 (^2P), 3 \leq n \leq 13$<br>$0 \leq l \leq 12$  | $L =  l ,  l \pm 1 $                 | 6012 <sup>д</sup>  | 201503             |

\* Состояние экспериментально не наблюдалось.

а Приведено значение  $\rho_M$  для  $n \leq 11$ ; при  $n \leq 12$   $\rho_M = 6768$ ; при  $n \leq 13$   $\rho_M = 8796$ .

б Приведено значение  $\rho_M$  для  $n \leq 11$ ; при  $n \leq 12$   $\rho_M = 15465$ ; при  $n \leq 13$   $\rho_M = 19521$ .

в Приведено значение  $\rho_M$  для  $n \leq 11$ ; при  $n \leq 12$   $\rho_M = 12900$ ; при  $n \leq 13$   $\rho_M = 16280$ .

г Приведено значение  $\rho_M$  для  $n \leq 11$ ; при  $n \leq 12$   $\rho_M = 2580$ ; при  $n \leq 13$   $\rho_M = 3256$ .

д Приведено значение  $\rho_M$  для  $n \leq 11$ ; при  $n \leq 12$   $\rho_M = 7740$ ; при  $n \leq 13$   $\rho_M = 9768$ .

Для состояний, принадлежащих к остальным группам, экспериментальные данные имеются только для состояний, соответствующих электронным конфигурациям  $1s^2 2s 2p^3$  и  $1s^2 2s 2p^2 (^4P) 3s$ . Энергии возбуждения всех остальных состояний неизвестны, и величины, приведенные для них в табл. 124, основаны на приближенных оценках, выполненных в соответствии с правилами, сформулированными ранее (см. стр. 38). В частности, в группе  $1s^2 2s 2p^2 (^2P) nl$  энергии возбуждения  $^3P$ -состояний с  $n = 5-7$  и  $l = 0$  принимались равными энергии возбуждения  $^1P$ -термов, энергии возбуждения состояний  $\dots 5p^3 S$  и  $\dots 5p^3 P$  принимались равными энергиям термов  $\dots 5p^1 P$  и  $\dots 5p^3 D$  и т. д. Поскольку энергии возбуждения всех состояний с  $l \geq 3$  неизвестны, они были приняты равными энергии ионизационного предела. Максимальная погрешность при оценке энергии уровней этой группы допущена для состояний с конфигурацией  $\dots (^2P) 4f$  и составляет примерно  $6000 \text{ см}^{-1}$  при энергии около  $90\,000 \text{ см}^{-1}$ .

Экспериментально не наблюдавшиеся состояния, соответствующие конфигурации  $1s^2 2s 2p^2 nl$ , были также отнесены к ионизационным пределам соответствующих групп термов, максимальные погрешности в принятых на основании таких оценок энергиях возбуждения уровней с низкими значениями главного квантового числа  $n$  могут достигать  $25\,000-30\,000 \text{ см}^{-1}$  при их величине около  $120\,000-170\,000 \text{ см}^{-1}$ .

С+. В основном состоянии  $^2P$  положительный ион одноатомного углерода имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p$ . При возбуждении одного  $2p$ -электрона возникает группа дублетных состояний, имеющих электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 (^1S) nl$ ; соответствующий ионизационный предел имеет энергию  $196\,659 \text{ см}^{-1}$ . С возбуждением одного  $2s$ -электрона связаны две другие группы состояний с электронными конфигурациями  $1s^2 2s 2p (^3P) nl$  и  $1s^2 2s 2p (^1P) nl$ . Энергии ионизационных пределов этих групп неизвестны, но превышают по величине энергию ионизационного предела группы  $1s^2 2s^2 (^1S) nl$ . В табл. 125 приведены энергетические уровни иона С+, соответствующие электронным конфигурациям

Уровни энергии иона  $C^+$ 

| Номер уровня | Состояние                |             | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|-------------|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация | терм        |                    |                    |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p$           | $^2P_{1/2}$ | 2                  | 0                  |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p$           | $^2P_{3/2}$ | 4                  | 64,0               |
| 2            | $1s^2 2s 2p^2$           | $^4P$       | 12                 | 43 033             |
| 3            | $1s^2 2s 2p^2$           | $^2D$       | 10                 | 74 930             |
| 4            | $1s^2 2s 2p^2$           | $^2S$       | 2                  | 96 494             |

$1s^2 2s^2 2p$  и  $1s^2 2s 2p^2$  с энергиями возбуждения ниже  $100\,000\,см^{-1}$ . Состояния с более высокими энергиями возбуждения в Справочнике не рассматриваются, так как их вклад в результаты последующих расчетов мал по величине. Энергии возбуждения, приведенные в табл. 125, приняты по данным Мур [2941]; для мультиплетных состояний приведены средние значения энергии возбуждения и суммарный статистический вес.

$C_2$ . В спектре испускания молекулы  $C_2$  наблюдались три системы полос, связанные с переходами между триплетными состояниями: Свана ( $^3\Pi_g^- - ^3\Pi_u$ ), Фокса — Герцберга ( $^3\Pi_g^- - ^3\Pi_u$ ) и Баллика и Рамзи ( $^3\Sigma_g^- - ^3\Pi_u$ ) и четыре системы, обусловленные переходами между синглетными состояниями: Филлипса ( $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$ ), Деландра — Азамбья ( $^1\Pi_g - ^1\Pi_u$ ), Малликена ( $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^-$ ) и Фреймарка ( $^1\Sigma_g^+ - ^1\Pi_u$ ). Системы Свана [3234], Филлипса [3233], Деландра—Азамбья [2049], Малликена [2556] и Баллика и Рамзи [629] наблюдались также в спектре поглощения (см. рис. 15). На основании метода молекулярных орбит Малликен [2983, 2997] показал, что, помимо состояний, наблюдаемых экспериментально и приведенных на рис. 15, возможно существование еще ряда стабильных электронных состояний, имеющих сравнительно невысокие энергии возбуждения, в частности состояний  $^1\Delta_g$  и  $^3\Sigma_g^-$ . Из теоретического анализа, выполненного Малликеном [2997], следовало, что основным электронным состоянием молекулы  $C_2$  могут быть состояния  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Pi_u$ ,  $^3\Sigma_g^-$  и  $^1\Delta_g$ .

До 1959 г. за основное электронное состояние  $C_2$  принималось нижнее триплетное состояние, а именно состояние  $^3\Pi_u$ . Это отнесение основывалось на том, что система Свана легко наблюдается в спектрах поглощения. Оно подтверждалось также опытами Робинсона и Мак-Карти [3459a], в которых молекулы  $C_2$  замораживались в матрице инертного газа при температуре  $4,2\,^{\circ}K$ . и в течение нескольких часов в спектре поглощения наблюдались полосы Свана с постоянной интенсивностью. Полосы Свана наблюдались также в спектре

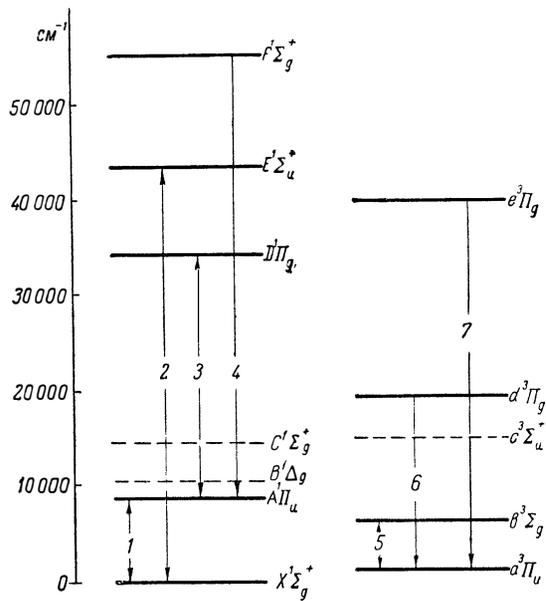


Рис. 15. Схема уровней энергии молекулы  $C_2$

Горизонтальными линиями обозначены электронные состояния. Электронные переходы, наблюдавшиеся в спектре  $C_2$ , обозначены стрелками, где 1 — система Филлипса ( $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$ ), 2 — система Малликена ( $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^-$ ), 3 — система Деландра — Азамбья ( $^1\Pi_g - ^1\Pi_u$ ), 4 — система Фреймарка ( $^1\Sigma_g^+ - ^1\Pi_u$ ), 5 — система Баллика—Рамзи ( $^3\Sigma_g^- - ^3\Pi_u$ ), 6 — система Свана ( $^3\Pi_g - ^3\Pi_u$ ), 7 — система Фокса — Герцберга ( $^3\Pi_g - ^3\Pi_u$ ). Интеркомбинационные переходы в спектре  $C_2$  не наблюдались. О существовании состояния  $^3\Sigma_u^+$  и его энергии возбуждения сообщается в работе [527] со ссылкой на частное сообщение Баллика и Рамзи

Принятые значения молекулярных постоянных  $C_2$ 

| Состояние                    | $T_e$               | $\omega_e$           | $\omega_e x_e$      | $B_e$              | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_e \cdot 10^6$  | $\beta_1 \cdot 10^6$ | $r_e$              |
|------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|--------------------|
|                              | $cm^{-1}$           |                      |                     |                    |                       |                   |                      | $\text{Å}$         |
| $X^1\Sigma_g^+$ <sup>a</sup> | 0                   | 1855,18              | 13,71 <sup>b</sup>  | 1,82052            | 1,832                 | 7,36              | 0,41                 | 1,2422             |
| $a^3\Pi_u$                   | 717 <sup>b</sup>    | 1641,328             | 11,625 <sup>г</sup> | 1,6326             | 1,683                 | 7,02              | 0,15                 | 1,3117             |
| $b^3\Sigma_g^-$              | 6243,5 <sup>д</sup> | 1470,438             | 11,166 <sup>e</sup> | 1,49852            | 1,634                 | 6,23              | —                    | 1,3631             |
| $A^1\Pi_u$                   | 8391,66             | 1608,284             | 12,047 <sup>ж</sup> | 1,61700            | 1,720                 | 6,35              | -0,12                | 1,3180             |
| $B^1\Delta_g$ <sup>з</sup>   | 10000 <sup>д</sup>  | 1481 <sup>и</sup>    | 11,14 <sup>и</sup>  | 1,486 <sup>и</sup> | 1,5 <sup>и</sup>      | 5,98 <sup>к</sup> | —                    | 1,375 <sup>и</sup> |
| $C^1\Sigma_g^+$ <sup>з</sup> | 14000 <sup>д</sup>  | 1470 <sup>и</sup>    | 10,06 <sup>и</sup>  | 1,475 <sup>и</sup> | 1,3 <sup>и</sup>      | 5,94 <sup>к</sup> | —                    | 1,380 <sup>и</sup> |
| $c^3\Sigma_u^+$ <sup>з</sup> | 14300 <sup>д</sup>  | 1891 <sup>и</sup>    | 14,23 <sup>и</sup>  | 1,897 <sup>и</sup> | 1,8 <sup>и</sup>      | 7,64 <sup>к</sup> | —                    | 1,217 <sup>и</sup> |
| $d^3\Pi_g$                   | 19923,0             | 1788,22 <sup>л</sup> | 16,44 <sup>м</sup>  | 1,7527             | 1,608 <sup>н</sup>    | 6,74              | -0,103 <sup>о</sup>  | 1,2660             |
| $D^4\Pi_g$                   | 34261,9             | 1809,1               | 15,81               | 1,7834             | —                     | 6,8               | —                    | 1,255              |
| $e^3\Pi_g$                   | 40523,4             | 1106,56              | 39,26               | 1,1922             | 2,42                  | 6,3               | —                    | 1,5350             |
| $E^1\Sigma_u^+$              | 43240,23            | 1829,57              | 13,97               | 1,8334             | 2,04                  | 7,89              | 0,7                  | 1,2378             |
| $F^1\Sigma_g^+$              | 55035,4             | 1671,5               | 40,02               | 1,7930             | 1,21                  | —                 | —                    | 1,25               |

<sup>a</sup> В работе Олтмана [527] со ссылкой на частное сообщение Баллика и Рамзи для этого состояния приводятся следующие постоянные (в  $cm^{-1}$ ):  $\omega_e = 1854,72$ ,  $\omega_e x_e = 13,34$ ,  $\omega_e y_e = -0,17$ ,  $B_e = 1,81984$ ,  $\alpha_1 = 0,01765$ ,  $\alpha_2 = -0,00023$ .

<sup>b</sup>  $\omega_e y_e = -0,06 cm^{-1}$ .

<sup>в</sup>  $A = -16,4 cm^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $\omega_e y_e = -0,0298 cm^{-1}$ .

<sup>д</sup> Приведено значение  $T_0$ .

<sup>е</sup>  $\omega_e y_e = -0,016 cm^{-1}$ .

<sup>ж</sup>  $\omega_e y_e = -0,062 cm^{-1}$ .

<sup>з</sup> Состояние экспериментально не наблюдалось (см. стр. 444).

<sup>и</sup> Приведены значения, оцененные Клементи [11286].

<sup>к</sup> Рассчитано по соотношению (I.36).

<sup>л</sup> Колебательные постоянные для состояния  $d^3\Pi_g$ , приведенные в таблице, являются коэффициентами уравнения, справедливого для  $v \leq 3$  (см. стр. 444).

<sup>м</sup>  $\omega_e y_e = -0,5067 cm^{-1}$ .

<sup>н</sup>  $\alpha_2 = -0,001274 cm^{-1}$ .

<sup>о</sup>  $\beta_2 = -0,0442 \cdot 10^{-6} cm^{-1}$ .

излучения комет [3909a], связанном с процессом резонансной флуоресценции. Кроме того, Хикс [2068] измерил температурный коэффициент интенсивности полос Свана и Филлипса в спектре испускания печи Кинга и пришел к выводу, что состояние  $1^1\Sigma_g^+$  должно быть расположено на  $2800 \pm 1400 cm^{-1}$  выше состояния  $3^1\Pi_u$ .

Однако при анализе колебательной и вращательной структуры полос инфракрасной системы  $3^3\Sigma_g^- - 3^1\Pi_u$ , впервые обнаруженной Балликом и Рамзи [629] в спектре испускания угольной печи, было найдено [630], что некоторые вращательные уровни  $3^3\Sigma_g^-$ -состояния испытывают возмущения. Поскольку Баллик и Рамзи [630] нашли соответствующие возмущения в полосах системы Филлипса, они пришли к выводу, что состояния  $3^3\Sigma_g^-$  и  $1^1\Sigma_g^+$  возмущают друг друга. Анализ возмущений показал, что нулевой колебательный уровень состояния  $1^1\Sigma_g^+$  расположен на  $610 cm^{-1}$  ниже нулевого колебательного уровня состояния  $3^1\Pi_u^+$ . Таким образом бесспорно было доказано, что основным электронным состоянием молекулы  $C_2$  является синглетное состояние  $1^1\Sigma_g^+$ .<sup>2</sup> В настоящем Справочнике на основании работы

<sup>1</sup> Баллик и Рамзи [630] отмечают, что это значение может содержать ошибку, равную  $10-20 cm^{-1}$ , в связи с возможными экспериментальными ошибками при определении молекулярных постоянных и с тем, что неизвестна величина мультиплетного расщепления состояния  $3^3\Sigma_g^-$ .

<sup>2</sup> В работе [630] специально подчеркивается, что, хотя состояние  $1^1\Sigma_g^+$  является основным электронным состоянием молекулы  $C_2$ , оно не обязательно должно быть самым низким состоянием  $C_2$  в матрицах, что согласуется с результатами экспериментов Робинсона и Мак-Карти, показавшими, что самым низким состоянием  $C_2$  в твердой фазе является состояние  $3^1\Pi_u$ .

Баллика и Рамзи принимается, что основным состоянием  $C_2$  является состояние  $^1\Sigma_g^+$ . В связи с этим обозначения состояний ( $X, A, B, \dots$ ), приведенные в табл. 126 и используемые в настоящем Справочнике, существенно отличаются от соответствующих обозначений, принятых Герцбергом [2020] и Розеном [649] и получивших распространение в спектроскопической литературе.

Молекулярные постоянные  $C_2$  в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  были найдены Ландсверком [2556] и Филлипсом [3233] в результате анализа полос систем  $E^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  и  $A^1\Pi_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  соответственно.

Ландсверк [2556] изучил в системе  $E^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  полосы секвенции  $\Delta v = 0$  с  $v \leq 3$ . Источником излучения служила угольная дуга, горящая в атмосфере гелия. Полосы были сфотографированы на спектрографе с решеткой, имеющей в третьем порядке дисперсию  $0,25 \text{ \AA/мм}$ . В результате проведенного анализа Ландсверк нашел следующие значения вращательных постоянных  $C_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (в  $см^{-1}$ ):  $B_e = 1,8223$ ,  $\alpha_1 = 0,0195$ ,  $D_e = 7,86 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta_1 = 9,4 \cdot 10^{-7}$  и оценил значение  $\omega_e = 1774 \text{ см}^{-1}$ . Для состояния  $E^1\Sigma_u^+$  им были найдены значения  $B_e = 1,8334$ ,  $\alpha_1 = 0,0204$ ,  $D_e = 7,89 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta_1 = 7,0 \cdot 10^{-7}$  и  $\omega_e = 1767 \text{ см}^{-1}$ .

Филлипс [3233] исследовал полосы системы  $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$  при возбуждении в разрядной трубке, заполненной смесью бензола с аргонном. Спектр, расположенный в области от 7500 до 9000  $\text{ \AA}$ , регистрировался в первом порядке 21-футовой решетки с дисперсией  $2,5 \text{ \AA/мм}$ . Филлипс измерил вращательную структуру и определил положения нулевых линий пяти полос ( $v' = 2, 3, 4$  и  $5$  и  $v'' \leq 2$ ). На основании проведенного анализа он рекомендовал следующие значения молекулярных постоянных  $C_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$ :  $\omega_e = 1855,68$ ,  $\omega_e x_e = 14,08$ ,  $B_e = 1,82052$ ,  $\alpha_1 = 0,01832$ ,  $D_e = 7,36 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta_1 = +0,41 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  — и соответственно для верхнего состояния наблюдаемого перехода ( $A^1\Pi_u$ ):  $\omega_e = 1608,33$ ,  $\omega_e x_e = 12,14$ ,  $B_e = 1,61700$ ,  $\alpha_1 = 0,01720$ ,  $D_e = 6,35 \cdot 10^{-6}$  и  $\beta_1 = -0,12 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Экстраполяция колебательных уровней состояния  $X^1\Sigma$  по постоянным, найденным Филлипсом [3233], приводит к диссоциационному пределу при  $60\,212 \text{ см}^{-1}$ , что значительно превосходит значение  $D_0(C_2)$ , принимаемое в настоящем Справочнике (см. стр. 484). В связи с этим при подготовке Справочника значения колебательных постоянных  $C_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  были вычислены заново на основании значений  $\Delta G_{1/2}$  и  $\Delta G_{3/2}$ , найденных Филлипсом [3233], значения  $D_0(C_2) = 50\,072 \text{ см}^{-1}$  (см. стр. 484) и соотношений (I.14a) и (I.14b). Полученные таким образом колебательные постоянные приведены в табл. 126 и принимаются в Справочнике.

Аналогично экстраполяция колебательных уровней состояния  $A^1\Pi$  по постоянным, найденным Филлипсом [3233], приводит к диссоциационному пределу при  $52\,465 \text{ см}^{-1}$ , что приблизительно на  $10\,000 \text{ см}^{-1}$  превышает величину, вычисленную по принятой энергии диссоциации  $C_2$  в состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  и энергии возбуждения состояния  $A^1\Pi$ . Поэтому колебательные постоянные  $C_2$  в состоянии  $A^1\Pi$ , приведенные в табл. 126 и принимаемые в настоящем Справочнике, несколько отличаются от постоянных, рекомендованных Филлипсом. Они вычислены на основании экспериментальных данных, приведенных в работе Филлипса, с учетом энергии диссоциации  $C_2$ , принятой в Справочнике. Значения вращательных постоянных  $C_2$  в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , приведенные в табл. 126, приняты по работе Филлипса [3233].

Как уже отмечалось выше, в непосредственной близости к основному электронному состоянию  $X^1\Sigma_g^+$  расположено состояние  $a^3\Pi_u$  (энергия возбуждения  $717 \text{ см}^{-1}$ ), являющееся нижним состоянием известной системы Свана ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ). Анализ колебательной и вращательной структуры полос системы Свана проводился многими авторами [2261, 3697, 1006, 1589, 3234, 2019]. Для получения наиболее точных молекулярных постоянных  $C_2$  Филлипс [3234] выполнил анализ колебательной структуры систем полос, полученных разными авторами и связанных с состоянием  $^3\Pi_u$  [1589, 3234, 2019], и показал, что двучленная формула с постоянными  $\omega_e = 1641,35 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e x_e = 11,67 \text{ см}^{-1}$  удовлетворительно описывает энергию колебательных уровней состояния  $^3\Pi_u$  до  $v=11$ . Однако Филлипсу [3234] не удалось найти уравнение, достаточно точно описывающее экспериментальные данные об энергии колебательных уровней  $C_2$  в состоянии  $^3\Pi_g$ . Это связано с тем, что для низших колебательных уровней зависимость  $\Delta G$  от  $v$  практически линейная, в то время как для высоких колебательных уровней имеет место значительное отклонение от линейной зависимости. Поэтому Филлипс [3234] использовал для описания колебательных уровней состояния  $^3\Pi_g$  два уравнения

третьей степени. Первое уравнение имеет вид  $G_0(v) = 1771,40v - 17,200v^2 - 0,5067v^3$ ; при  $v > 5$  оно дает уже значительную ошибку (разница между наблюдаемыми и рассчитанными значениями  $G_0(10)$  равна  $239 \text{ см}^{-1}$ ). Второе уравнение  $G_0(v) = 1767,51v - 13,900v^2 - 1,0345v^3$ , полученное при использовании всех наблюдавшихся колебательных термов, является только приближенным, так как разности между наблюдаемыми и рассчитанными значениями  $G_0(v)$  достигают  $\pm 4 \text{ см}^{-1}$  как для низких, так и для высоких уровней. Использование уравнения четвертой степени не приводит к значительному улучшению точности описания колебательных уровней. Колебательные постоянные  $C_2$  в состоянии  $d^3\Pi_g$ , принимаемые в настоящем Справочнике, приведены в табл. 126.

Значения колебательных постоянных  $C_2$  в состоянии  $a^3\Pi_u$ , принимаемые в Справочнике, вычислены по данным, приведенным в работе Филлипа [3234] с учетом принятого значения энергии диссоциации  $C_2$ .

Значения вращательных постоянных для электронных состояний  $a^3\Pi_u$  и  $d^3\Pi_g$ , найденные Филлипсом [3234] и в работах других авторов [1006, 1589], хорошо согласуются между собой. Поскольку оснований для того, чтобы отдать предпочтение какой-либо одной величине, не было, Филлипс [3234] в качестве наиболее вероятных рекомендует значения постоянных, являющиеся средними из полученных в работах [1006, 1589, 3234]. Эти значения приводятся в табл. 126 и принимаются в Справочнике.

В той же таблице приводятся молекулярные постоянные  $C_2$  в состоянии  $b^3\Sigma_g^-$ , впервые обнаруженном Балликом и Рамзи [629]. Колебательные постоянные  $C_2$  в этом состоянии вычислены на основании данных, приведенных в работе [527] и принятого значения энергии диссоциации  $C_2$ ; значения вращательных постоянных заимствованы из работы Олтмана [527], который ссылается на частное сообщение Баллика и Рамзи.

Молекулярные постоянные  $C_2$  в синглетных состояниях  $D^1\Pi_g$ ,  $E^1\Sigma_u^+$ ,  $F^1\Sigma_g^+$ , принятые в Справочнике, получены в работах [3233, 2049, 2556, 1611] в результате анализа полос системы Деландра — Азамбья, Малликена и Фреймарка.

Значения молекулярных постоянных  $C_2$  в состоянии  $e^3\Pi_g$ , принятые в Справочнике (см. табл. 126), найдены в работе [3235] из анализа системы полос Фокса — Герцберга.

Клементи [11286] в согласии с результатами теоретических расчетов Малликена [2983, 2997] и Питцера и Клементи [3256, 1128в] предположил, что у молекулы  $C_2$ , помимо экспериментально наблюдаемых электронных состояний, должны существовать стабильные состояния  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g^+$  и  $^3\Sigma_u^+$  с низкими энергиями возбуждения ( $10\,000$ — $14\,000 \text{ см}^{-1}$ ). Найденные в работе [1128б] значения молекулярных постоянных  $C_2$  в этих состояниях, полученные на основании приближенных оценок, приведены в табл. 126 и принимаются в настоящем Справочнике. Поскольку аналогичная оценка молекулярных постоянных  $C_2$  в изученных экспериментально состояниях ( $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Pi_u$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^3\Sigma_g^-$  и т. д.), выполненная Клементи, приводит к значениям, отличающимся от найденных экспериментально не более чем на  $3$ — $5\%$ , можно ожидать, что погрешности постоянных  $C_2$  в состояниях  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g^+$  и  $^3\Sigma_u^+$ , оцененных Клементи, не превосходят  $3$ — $5\%$ .

Следует отметить, что линейная экстраполяция колебательных уровней состояний  $B^1\Delta_g$ ,  $C^1\Sigma_g^+$  и  $c^3\Sigma_u^+$  по постоянным, рекомендуемым Клементи [1128б], приводит к диссоциационным пределам, энергии которых существенно выше (на  $8000$ ,  $17\,000$  и  $26\,000 \text{ см}^{-1}$  соответственно) вычисленных по принятым значениям энергий возбуждения этих состояний и энергии диссоциации молекулы  $C_2$ <sup>1</sup>.

**СО.** Молекула окиси углерода имеет основное состояние  $^1\Sigma^+$  и ряд триплетных и синглетных возбужденных состояний. Спектры молекулы СО к настоящему времени изучены лучше, чем спектры большинства других двухатомных молекул. На рис. 16 приведена схема известных электронных состояний молекулы СО, энергии возбуждения которых не превосходят  $100\,000 \text{ см}^{-1}$ , и указаны наблюдавшиеся переходы между этими состояниями. Помимо электронных спектров, расположенных в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях, были изучены также колебательно-вращательные и вращательные спектры СО в инфракрасной и микроволновой областях.

<sup>1</sup> Согласно Малликену [2982], молекула  $C_2$  в состояниях  $B^1\Delta_g$ ,  $C^1\Sigma_g^+$  и  $c^3\Sigma_u^+$  диссоциирует на невозбужденные атомы углерода в состояниях  $^3P$ .

Основные сведения о молекулярных постоянных CO в  $X^1\Sigma^+$ -состоянии получены в результате изучения четвертой положительной системы полос, расположенной в области 1300—2700 Å и соответствующей переходу  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ , а также колебательно-вращательных спектров этой молекулы. Наиболее детальное исследование системы  $A^1\Pi-X^1\Sigma$  было выполнено Геро [1688, 1689] и Шмидом и Геро [3635], которые получили на спектрографе

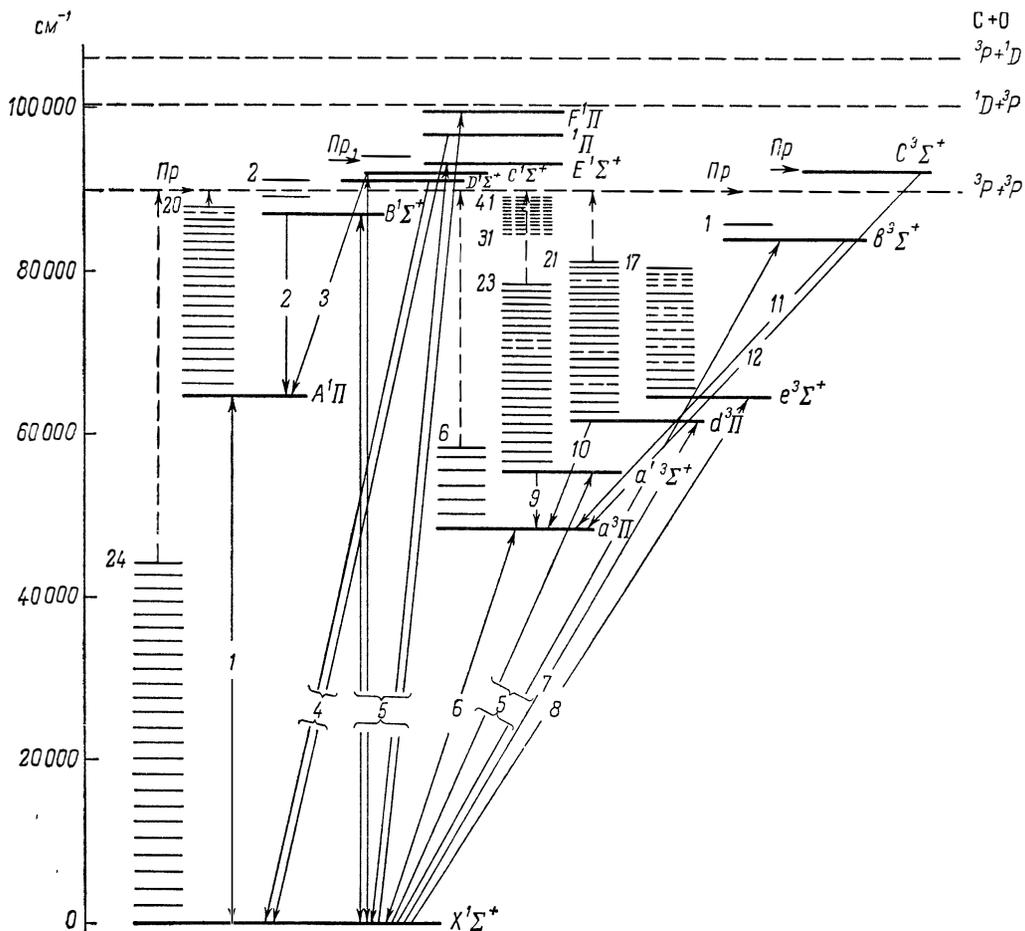


Рис. 16. Схема уровней энергии молекулы CO

Жирными горизонтальными линиями обозначены электронные состояния. Более тонкие линии соответствуют колебательным уровням. Цифра слева указывает число наблюдавшихся колебательных уровней в данном состоянии. Пунктирные стрелки указывают на диссоциационные пределы электронных состояний. Эти пределы отмечены пунктирными горизонтальными линиями. Горизонтальными стрелками (Пр) обозначены преддиссоциации. Электронные переходы, наблюдавшиеся в спектре CO, обозначены сплошными стрелками, где 1 — система полос  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$  (четвертая положительная система полос), 2 —  $B^1\Sigma^+-A^1\Pi$  (полосы Ангстрема), 3 —  $C^1\Sigma^+-A^1\Pi$  (полосы Герцберга), 4 —  $D^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  (полосы Чулановского), 5 — полосы Хопфилда — Бэрджа с нижним состоянием  $X^1\Sigma^+$ , 6 —  $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$  (полосы Камерона), 7 —  $d^3\Pi-X^1\Sigma^+$  (полосы Танака), 8 —  $B^2\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  (полосы Герцберга — Хьюго), 9 —  $a^2\Sigma^+-a^2\Pi$  (полосы Асунди), 10 —  $d^3\Pi-a^2\Pi$  («триплетная» система полос), 11 —  $b^2\Sigma^+-a^2\Pi$  (третья положительная система полос), 12 —  $c^2\Sigma^+-a^2\Pi$  (система полос «3A»)

с дисперсией  $1,2 \text{ Å/мм}$  большое число полос, связанных с переходами на различные колебательные уровни основного состояния со значениями  $v''$  от 8 до 24, и выполнили анализ их вращательной структуры. Полосы, соответствующие переходам на нижние колебательные уровни состояния  $X^1\Sigma^+$ , были изучены Ридом [3405, 3406] ( $v''$  от 0 до 10) и Чулановским и Степановым [459] ( $v''$  от 5 до 8). Рид [3406] и Шмид и Геро [3635] на основании результатов исследований системы полос  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$  вычислили значения постоянных в уравнениях

для колебательной и вращательной энергии, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные. Другие системы полос CO наблюдались в поглощении или были получены на приборах с невысокой дисперсией. Результаты исследований этих систем не позволили внести уточнения в значения постоянных состояния  $X^1\Sigma^+$ , найденные из анализа системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ . Единственным исключением являются исследования системы полос  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$  (полосы Камерона), выполненные Геро [1691], Геро, Герцбергом и Шмидом [1697], Рао [3390] и Мак-Каллох и Глоклером [2697], в которых была изучена структура полос, соответствующих значениям  $v'' \leq 5$ .

Для уточнения энергии первых колебательных уровней состояния  $X^1\Sigma^+$  в ряде работ были выполнены тщательные исследования колебательно-вращательного спектра CO. В работах Лейгман с соавторами [4243, 2515], Г. Герцберга и Рао [2043], Рао [3391] и Ранка с соавторами [3375] были изучены инфракрасные спектры поглощения CO в области 1,2—5 мк ( $8300-2000 \text{ см}^{-1}$ ) и проведен анализ полос 1—0, 2—0, 3—0 и 4—0. Плайлер с сотрудниками [3279, 3274, 3280, 3281, 3273] исследовали инфракрасные спектры испускания и поглощения пламен, содержащих CO, и выполнили анализ полос, соответствующих переходам с  $\Delta v = 1$  и  $\Delta v = 2$  для значений  $v \leq 5$ . Наконец, Гольдберг и Мюллер [1791] в результате анализа инфракрасного спектра солнца в области 2,5 мк ( $4000 \text{ см}^{-1}$ ) исследовали шесть полос CO, соответствующих переходам с  $\Delta v = 2$  для  $v \leq 7$ . Данные, полученные в результате исследований колебательно-вращательного спектра CO, позволили существенно уточнить значения  $G_0(v)$  и  $B_v$  для  $v$  от 0 до 7. Вращательные постоянные CO ( $B_0, \alpha_1, D_0$ ) найденные в этих исследованиях, хорошо согласуются с полученными из чисто вращательных спектров, расположенных в далекой инфракрасной [3167] и микроволновой [1750] областях.

На основании выполненных исследований инфракрасного спектра, а также результатов предыдущих исследований полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  и  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$  окиси углерода, в работах [4243, 2515, 2043, 3375, 3279, 3281, 2697, 836, 1791] были предложены значения постоянных в уравнениях для колебательной и вращательной энергии молекулы CO в  $X^1\Sigma^+$  состоянии. Как видно из табл. 127, значения  $G_0(v)$ , вычисленные по постоянным, предложенным разными авторами, и значения, найденные экспериментально, хорошо согласуются между собой. Однако уровни

Таблица 127

Энергии колебательных уровней  $G_0(v)$  молекулы CO в состоянии  $X^1\Sigma^+$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

| $v$        | Экспериментальные данные | Расчет по постоянным |                          |                     |                    |
|------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|
|            |                          | [2697] <sup>a</sup>  | [836, 1791] <sup>b</sup> | [3375] <sup>b</sup> | табл 128           |
| 1          | 2143,274 [3281]          | 2143,28              | 2143,274                 | 2143,276            | 2143,317           |
| 2          | 4260,06 [3279]           | 4260,05              | 4260,05                  | 4260,07             | 4260,06            |
| 3          | 6350,42 [836]            | 6350,42              | 6350,41                  | 6350,44             | 6350,33            |
| 4          | 8414,42 [3273]           | 8414,42              | 8414,42                  | 8414,47             | 8414,22            |
| 5          | 10452,18 [3273]          | 10452,20             | 10452,11                 | 10451,21            | 10451,83           |
| 10         | 20249,2 [1689]           | 20249,4              | 20248,9                  | 20249,1             | 20248,9            |
| 15         | 29401,2 [1689]           | 29401,0              | 29398,9                  | 29399,5             | 29401,2            |
| 20         | 37916,2 [1689]           | 37916,1              | 37910,9                  | 37911,9             | 37916,1            |
| 24         | 44273,1 [1689]           | 44276,2              | 44266,8                  | 44268,1             | 44272,6            |
| $v_{\max}$ | $89595 \pm 30$           | 94230                | 94960                    | 94970               | 89615 <sup>г</sup> |

<sup>a</sup>  $G_0(v) = 2156,539 v - 13,2826 v^2 + 0,0123 v^3; v_{\max} = 105.$

<sup>b</sup>  $G_0(v) = 2156,533 v - 13,2797 v^2 + 0,01150 v^3; v_{\max} = 92.$

<sup>b</sup>  $G_0(v) = 2156,543 v - 13,2777 v^2 + 0,01150 v^3; v_{\max} = 92.$

<sup>г</sup>  $v_{\max} = 81.$

колебательной энергии, вычисленные по этим постоянным, сходятся в области 95 000 — 96 000  $см^{-1}$ , т. е. существенно выше диссоциационного предела  $X^1\Sigma^+$ -состояния (см. стр. 484).

В связи с этим авторами Справочника были вычислены значения постоянных в уравнении четвертой степени (ранее определялись постоянные только в уравнениях второй и третьей степеней). Расчет был выполнен на основании найденных экспериментально значений  $G_0(v)$  для  $v \leq 24$  (см. табл. 127), принимая, что  $G_0(v_{\max}) = D_0(\text{CO}) = 89595 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из таблицы, полученные таким образом постоянные хорошо описывают экспериментальные значения  $G_0(v)$  и удовлетворяют требованию о сходимости уровней вблизи диссоциационного предела.

Эти значения колебательных постоянных принимаются в настоящем Справочнике и приведены в табл. 128. Там же приведены принятые по работе [836] значения вращательных постоянных CO в  $X^1\Sigma^+$ -состоянии.

Первое возбужденное состояние CO — состояние  $a^3\Pi$  — имеет энергию 48473,97  $см^{-1}$  [3390] и общий диссоциационный предел с состоянием  $X^1\Sigma^+$ . Молекулярные постоянные CO в  $a^3\Pi$ -состоянии могут быть определены из анализа полос Камерона ( $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ ), Асунди ( $a'^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ ), триплетной системы ( $a^3\Pi - a^3\Pi$ ), третьей положительной системы ( $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ ) и системы «ЗА» ( $c^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ ). Полосы Камерона были получены как в спектрах испускания, так и в спектрах поглощения CO, остальные системы наблюдались только в испускании. В большинстве работ, выполненных на приборах с невысокой дисперсией, наблюдались только канты полос. Анализ вращательной структуры полос Камерона проводился в работах Геро, Герцберга и Шмида [1697] и Рао [3390], полос Асунди — в работе Геро и Лёринчи [1698], триплетной системы — в работе Геро и Сабо [1702], третьей положительной системы — Дике и Маухли [1344, 1345, 1346], Шмида и Геро [3633, 3636, 1690], Бира [715] и системы «ЗА» — Геро [1692]. Результаты анализа показали, что  $a^3\Pi$ -состояние является нормальным  $^3\Pi$ -состоянием. Вращательные постоянные CO в  $a^3\Pi$ -состоянии вычислялись Дике и Маухли [1346], Бира [715] и Будо [1006]. Приведенные в табл. 128 значения вращательных постоянных приняты по работам [1346, 1006].

Во всех полученных системах полос, связанных с переходами в  $a^3\Pi$ -состояние, наблюдались полосы, соответствующие переходам только на несколько первых колебательных уровней ( $v \leq 5$ ) этого состояния. Колебательные постоянные CO в  $a^3\Pi$ -состоянии, вычисленные в работах Бэрджа [824], Гарга [1650] и принятые в справочнике [649] и монографии Герцберга [2020], недостаточно точно описывают найденные экспериментально значения  $G_0(v)$ . Кроме того, вычисленные по этим постоянным уровни колебательной энергии сходятся примерно на 10 000  $см^{-1}$  выше диссоциационного предела состояния  $X^1\Sigma^+$ , который должен быть общим с  $a^3\Pi$ -состоянием. В связи с этим авторами Справочника были вычислены новые значения постоянных в уравнении третьей степени на основании известных значений  $G_0(v)$ , принимая, что состояния  $X^1\Sigma^+$  и  $a^3\Pi$  имеют общий диссоциационный предел, а для состояния  $a^3\Pi$   $G_0(v_{\max}) = D_0(\text{CO}) - v_{00}(a^3\Pi) = 89\,595 - 48\,474 = 41\,121 \text{ см}^{-1}$ . Найденные таким образом постоянные приведены в табл. 128. Они существенно лучше описывают экспериментальные данные и приводят к сходимости уровней при  $v_{\max} = 44$  и  $G_0(44) = 41\,126 \text{ см}^{-1}$ .

Молекулярные постоянные CO во втором возбужденном состоянии  $a'^3\Sigma^+$  определялись из анализа полос системы Асунди ( $a'^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ ) и Хопфилда — Бэрджа ( $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ ). Первая система была получена в испускании Асунди [577], Вайдья [4047], Геро [1693], Геро и Лёринчи [1698] и Гаргом [1650], причем в работе [1650] наблюдались полосы, соответствующие  $v' \leq 25$ . На основании результатов этих исследований Гарг [1650] рекомендовал значения постоянных CO в  $a'^3\Sigma^+$ -состоянии, принятые в справочнике [649] и монографии [2020]. Более точные значения постоянных этого состояния были найдены Герцбергом и Хьюго [2033] при исследовании системы полос Хопфилда — Бэрджа на вакуумном приборе с большой дисперсией. Авторы работы [2033] выполнили анализ вращательной структуры всех наблюдавшихся полос ( $v' \leq 23$ ), уточнили величину энергии возбуждения состояния  $a'^3\Sigma^+$  и определили постоянные CO в этом состоянии (приведены в табл. 128). Эти постоянные хорошо описывают все экспериментальные данные, за исключением уровней, найденных Шмидом и Геро [3636] из анализа возмущений полос третьей положительной системы. Расхождения значений  $G_0(v)$ , вычисленных по принятым постоянным и экспериментально найденным, в этом случае достигают нескольких сотен обратных сантиметров. Эти

Принятые значения молекулярных постоянных СО

| Состояние      | $T_e$            | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$       | $B_e$               | $\alpha_1$ | $\alpha_2$            | $D_e$                | $r_e$  |
|----------------|------------------|-------------------|----------------|----------------------|---------------------|------------|-----------------------|----------------------|--------|
|                | см <sup>-1</sup> |                   |                |                      |                     |            |                       |                      | Å      |
| $X^1\Sigma^+$  | 0                | 2169,999          | 13,371         | 0,01884 <sup>а</sup> | 1,93130             | 0,017520   | $4,5 \cdot 10^{-6}$   | $6,26 \cdot 10^{-6}$ | 1,1282 |
| $a^3\Pi^B$     | 48687,52         | 1743,40           | 14,31          | -0,0824              | 1,6810              | 0,0193     | —                     | $6,1 \cdot 10^{-6}$  | 1,2093 |
| $a'^3\Sigma^+$ | 55823,07         | 1230,651          | 11,0130        | 0,07378 <sup>д</sup> | 1,3453              | 0,1872     | $2,05 \cdot 10^{-4e}$ | $6,5 \cdot 10^{-6}$  | 1,3518 |
| $d^3\Pi^{JK}$  | 62300,4          | 1137,79           | 7,624          | -0,1125              | 1,2615              | 0,0170     | —                     | —                    | 1,3960 |
| $A^1\Pi$       | 65075,6          | 1515,61           | 17,250         | —                    | 1,6116              | 0,02229    | $-1,05 \cdot 10^{-4}$ | —                    | 1,2351 |
| $e^3\Sigma^3$  | 65340,05         | 1093,993          | 9,578          | 0,00587              | 1,2663 <sup>б</sup> | 0,0179     | $1,10^{-4}$           | $6,5 \cdot 10^{-6}$  | 1,3933 |
| $b^3\Sigma$    | 83816            | 2198 <sup>и</sup> | —              | —                    | 2,075               | 0,033      | —                     | —                    | 1,088  |
| $B^1\Sigma$    | 86927,6          | 2160,7            | 39,3           | —                    | 1,961               | 0,027      | —                     | $6,1 \cdot 10^{-6}$  | 1,120  |
| $1^1\Sigma^k$  | 91947,9          | —                 | —              | —                    | 1,1764 <sup>л</sup> | —          | —                     | —                    | —      |
| $C^1\Sigma$    | 91937            | 2133 <sup>и</sup> | —              | —                    | 1,9422 <sup>л</sup> | —          | —                     | —                    | 1,1250 |
| $c^3\Sigma$    | 93158,0          | —                 | —              | —                    | 1,9563 <sup>л</sup> | —          | —                     | —                    | 1,1210 |
| $E^1\Sigma$    | 92938            | 2134 <sup>и</sup> | —              | —                    | —                   | —          | —                     | —                    | —      |
| $\Pi^k$        | 97730,0          | —                 | —              | —                    | 1,134 <sup>л</sup>  | —          | —                     | —                    | —      |
| $F^1\Pi$       | 99806            | 2112              | 198            | —                    | —                   | —          | —                     | —                    | —      |

$$^a \omega_e z_e = 0,000171 \text{ см}^{-1}.$$

$$^б \beta = -2,99 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}.$$

$$^в A = 41,5, y = 24,7 \text{ см}^{-1}.$$

$$^г \lambda + \frac{\mu}{2} = -1,13 \text{ см}^{-1}.$$

$$^д \omega_e z_e = 0,00115 \text{ см}^{-1}.$$

$$^е \alpha_3 = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}.$$

$$^ж A = -34,6 \text{ см}^{-1},$$

$$y = -27,63 \text{ см}^{-1}.$$

$$^з \lambda + \frac{\mu}{2} = +0,84 \text{ см}^{-1}.$$

и  $\omega_0$ .

к По Чулановскому [458].

л  $B_0$ .

расхождения, возможно, обусловлены неточностью метода, использованного в работе [3636] при анализе возмущений (см. [390]).

Колебательные уровни  $a'^3\Sigma^+$ -состояния, вычисленные по принятым значениям постоянных, сходятся в области  $90\,900 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет предполагать для этого состояния общий диссоциационный предел с  $X^1\Sigma^+$ -состоянием. К аналогичному выводу пришли на основании расчета кривой потенциальной энергии СО в состоянии  $a'^3\Sigma^+$  авторы работы [3991a].

Молекулярные постоянные СО в  $d^3\Pi$ -состоянии были определены в результате исследования триплетной системы полос  $d^3\Pi - a^3\Pi$  в спектре испускания этой молекулы. Анализ вращательной структуры отдельных полос системы был проведен в работе Геро и Сабо [1702], которые показали, что  $d^3\Pi$ -состояние является обращенным, и определили значения  $B_v$  для нескольких колебательных уровней. Наиболее точные значения колебательных постоянных СО в  $d^3\Pi$ -состоянии были вычислены Асунди [578], который получил две новые полосы триплетной системы и уточнил нумерацию полос. Постоянные, найденные Асунди, были подтверждены Танака с соавторами [3935], которые исследовали в поглощении систему полос  $d^3\Pi - X^1\Sigma^+$ . Наиболее высокий колебательный уровень  $d^3\Pi$ -состояния, наблюдавшийся в спектре поглощения СО ( $v = 21$ ), имеет энергию около  $81\,150 \text{ см}^{-1}$ , в то время как экстраполяция уровней по значениям  $\Delta G$  приводит к их сходимости в области  $90\,000 \text{ см}^{-1}$ . Вращательные постоянные СО в  $d^3\Pi$ -состоянии, приведенные в табл. 128, приняты по данным [1702], колебательные — по работе [578]; те же значения рекомендуются в справочнике [649] и монографии [2020]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Малликен на основании теоретических расчетов низколежащих электронных состояний СО пришел к выводу, что  $d$ -состояние молекулы СО должно быть состоянием типа  $^3\Delta$  [3002]. В работе [3002] Малликен также отмечает, что из-за неточности нумерации полос системы  $d^3\Delta - X^1\Sigma^+$  правильные значения  $\omega_e$  и  $B_e$  для состояния  $d^3\Delta$  могут быть больше найденных в указанных работах, а значение  $T_e^1$  — соответственно меньше.

Существование  $e^3\Sigma^-$ -состояния СО было предсказано Костером и Бронсом [1188] и Шмидом и Геро [3637] на основании наблюдения возмущений в  $A^1\Pi$ -состоянии. Детальное исследование постоянных этого состояния выполнено Герцбергом и Хьюго [2033] при исследовании спектра поглощения СО в вакуумном ультрафиолете на приборе с большой дисперсией. Авторы этой работы выполнили анализ вращательной структуры ряда полос системы  $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+$  и нашли постоянные, приведенные в табл. 128. В работе Танака с соавторами [3935] отмечается, что данные, полученные ими при исследовании системы  $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+$  на приборе с меньшей дисперсией, хорошо согласуются с результатами анализа Герцберга и Хьюго [2033].

Наиболее высокий колебательный уровень ( $v = 17$ ) состояния  $e^3\Sigma^-$ , наблюдавшийся экспериментально, имеет энергию примерно  $80\,500\text{ см}^{-1}$  относительно уровня  $v = 0$  состояния  $X^1\Sigma^+$ . Экстраполяция уровней по постоянным, предложенным в работе [2033], приводит к диссоциационному пределу в области  $96\,000\text{ см}^{-1}$ . Если предположить более быстрое схождение уровней, это состояние может иметь общий диссоциационный предел с состоянием  $X^1\Sigma^+$ . Однако имеющихся экспериментальных данных недостаточно для проверки такого предположения<sup>1</sup>.

Молекулярные постоянные СО в  $b^3\Sigma^+$ -состоянии могут быть определены из анализа третьей положительной системы полос ( $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ ), к которой относятся также полосы, обозначавшиеся ранее как система «5В», а также из анализа системы Хопфилда — Бэрджа ( $b^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ ). Третья положительная система в спектре испускания СО исследовалась неоднократно рядом авторов. Анализ вращательной структуры полос этой системы проводился в работах [1346, 3633, 1690, 715]. Система Хопфилда — Бэрджа была изучена в работах [3634, 1188]. Постоянные СО в  $b^3\Sigma^+$ -состоянии приняты по данным [3633, 1690]. Характерной особенностью  $b^3\Sigma^+$ -состояния СО является наличие преддиссоциации в области  $89\,500\text{ см}^{-1}$  на уровнях со значениями  $v = 0$  и  $v = 1$ . До последнего времени не удавалось наблюдать полосы, связанные со вторым колебательным уровнем этого состояния, который должен иметь энергию примерно  $88\,200\text{ см}^{-1}$ . Однако в работе Танака и др. [3935] в спектре поглощения СО была найдена полоса, длина волны которой  $\lambda = 1133,4\text{ \AA}$  практически совпадает с вычисленной для полосы 2—0 системы  $b^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ .

Молекулярные постоянные СО в первом возбужденном синглетном состоянии определялись из анализа четвертой положительной системы полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , исследованной как в испускании, так и в поглощении, а также полос Ангстрема  $B^1\Sigma - X^1\Sigma^+$ . В спектре поглощения СО система полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  развита до  $v' = 20$  [3935], причем энергия последнего наблюдаемого уровня  $A^1\Pi$ -состояния равна  $87\,742\text{ см}^{-1}$ . Короткая экстраполяция кривой  $\Delta G_{v+1/2}$  для  $A^1\Pi$ -состояния приводит к диссоциационному пределу<sup>2</sup> в области  $90\,000\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что Геро [1688, 1689] и Шмид и Геро [3634] на основании анализа полученных ими спектров  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  и  $B^1\Sigma - X^1\Sigma^+$  систем СО высказали предположение о наличии преддиссоциации на нескольких колебательных уровнях ( $v = 4, 7, 8, 9$ )  $A^1\Pi$ -состояния. Однако тщательные исследования обеих систем полос в работах Дугласа и Мёллера [1378] и Танака и др. [3935] убедительно показали, что в интенсивности и расположении уровней  $A^1\Pi$ -состояния отсутствуют какие-либо аномалии, свидетельствующие о наличии преддиссоциации. Наиболее точные значения колебательных постоянных СО в  $A^1\Pi$ -состоянии, приведенные в табл. 128, были определены Ридом [3405, 3406] при анализе полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ . В работе [2697] показано, что эти постоянные хорошо согласуются с величинами, полученными при анализе полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  и  $B^1\Sigma - A^1\Pi$  для молекулы  $C^{18}O$ . Вращательные постоянные приняты по данным Шмида и Геро [3635]. Те же значения постоянных рекомендуются Герцбергом [2020] и в справочнике [649].

Со вторым возбужденным синглетным состоянием  $B^1\Sigma$  связаны две системы: полосы Ангстрема  $B^1\Sigma - A^1\Pi$ , наблюдавшиеся только в испускании, и полосы Хопфилда — Бэрджа  $B^1\Sigma - X^1\Sigma^+$ , изученные как в испускании, так и в поглощении. Анализ обеих систем проводился Ридом [3405, 3406], а полос Ангстрема — Шмидом и Геро [3632].

<sup>1</sup> Расчет кривых потенциальной энергии для низколежащих электронных состояний СО [3991a] свидетельствуют, что состояния  $X^1\Sigma^+$  и  $e^3\Sigma^-$  имеют общий диссоциационный предел.

<sup>2</sup> Расчет кривой потенциальной энергии СО в состоянии  $A^1\Pi$  позволяет предполагать, что потенциальная кривая может иметь максимум (см. [3991a]).

Характерной особенностью  $B^1\Sigma$ -состояния CO является наличие преддиссоциации на уровнях  $v = 0, K = 38$  и  $v = 1, K = 18$  в области  $90\,700\text{ см}^{-1}$ . До последнего времени в спектре CO уровни  $B^1\Sigma^+$ -состояния с  $v > 1$  не наблюдались, в связи с чем колебательные постоянные в этом состоянии не были определены. Однако в работе Танака и др. [3935] при исследовании системы  $B^1\Sigma - X^1\Sigma^+$  была найдена полоса 2—0 этой системы и определена энергия уровня  $v = 2$  относительно уровня  $v = 0$  состояния  $X^1\Sigma^+$ , равная  $91\,000\text{ см}^{-1}$ . Колебательные постоянные, приведенные в табл. 128, найдены Мак-Каллох и Глоклером [2697] на основании совместного анализа полос Ангстрема в спектрах  $C^{18}O$  и  $C^{13}O$ . Они хорошо согласуются с величинами, вычисленными по данным работы [3935] ( $\omega_e = 2148$  и  $\omega_e x_e = 37\text{ см}^{-1}$ ).

Вращательные постоянные CO в  $B^1\Sigma$ -состоянии, приведенные в табл. 128, найдены Шмидом и Геро [3632].

Помимо восьми рассмотренных электронных состояний CO, в электронных спектрах этой молекулы наблюдались переходы еще в одно триплетное состояние  $c^3\Sigma$  и ряд синглетных состояний. В табл. 128 приведены энергии возбуждения и молекулярные постоянные CO в этих состояниях, имеющих энергии возбуждения ниже  $100\,000\text{ см}^{-1}$ , принятые в соответствии с величинами, рекомендуемыми Герцбергом [2020] и в справочнике [649].

Синглетные электронные состояния CO, образующие три ридберговские серии и имеющие энергии возбуждения свыше  $100\,000\text{ см}^{-1}$ , в таблице не приводятся. Результаты исследования этих состояний изложены в работах Танака [3918, 3926].

**CO<sup>+</sup>.** Основным электронным состоянием молекулы CO<sup>+</sup> является состояние  $^2\Sigma$ . В спектрах молекулы CO<sup>+</sup> наблюдаются три системы полос, связанные с переходами между тремя электронными состояниями:  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ ,  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma - A^2\Pi$ .

Первые исследования систем полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  на приборе с большой дисперсией были выполнены Блэкберном [833, 834], который в результате анализа структуры полос  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  определил значения постоянных CO<sup>+</sup> в двух электронных состояниях. Позже система полос  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  была вновь изучена Костером, Бронсом и Балтуисом [1189] и Шмидом [3630] (в работе [3630] были отмечены ошибки, допущенные Блэкберном при определении вращательных постоянных), а также Бискампом [831] (до  $v' = 12$  и  $v'' = 8$ ) и Шмидом и Геро [3631], а система полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  — Костером с соавторами [1189] и Шмидом и Геро [3631].

Третья система полос CO<sup>+</sup>, расположенная в области  $3300\text{—}4845\text{ \AA}$ , была изучена Балтуисом [1015], который на основании значений комбинационных разностей показал, что эта система связана с переходом между состояниями  $B^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ . Балтуис выполнил также обстоятельные исследования двух других систем полос CO<sup>+</sup>, результаты которых были изложены в его диссертационной работе [1016], с которой авторам настоящего Справочника не удалось ознакомиться.

Наиболее полный анализ полос систем  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  был выполнен в 1950 г. Рао [3392, 3393], который использовал в качестве источника излучения разрядную трубку с графитовым полым катодом, охлаждаемым водой. В результате выполненного анализа Рао уточнил значения вращательных постоянных в состояниях  $X^2\Sigma(v \leq 7)$  и  $A^2\Pi(v \leq 11)$ , а также показал, что состояние  $A^2\Pi$  является обращенным. Значения постоянных молекулы CO<sup>+</sup>, полученные в работах Рао [3392, 3393], рекомендуются в справочнике [649] и монографии [2020]. Однако значения колебательных постоянных состояния  $X^2\Sigma$  молекулы CO<sup>+</sup>, найденные Рао [3392], по-видимому, неудовлетворительно описывают энергию высоких колебательных уровней этого состояния, так как уровни, вычисленные по этим постоянным, сходятся при  $79\,457\text{ см}^{-1}$ , в то время как энергия диссоциации CO<sup>+</sup> равна  $67\,140 \pm 150\text{ см}^{-1}$  (см. стр. 485). В связи с этим в работе [173] были рассчитаны новые значения колебательных постоянных CO<sup>+</sup> в состоянии  $X^2\Sigma$ , приводящие к схождению колебательных уровней в области энергии диссоциации. В табл. 129 значения  $\Delta G_{v+1/2}$ , вычисленные по постоянным, предложенным Рао и в работе [173] для  $v \leq 12$ , сопоставлены с экспериментальными данными. Из этой таблицы видно, что хотя постоянные, предложенные Рао, лучше описывают данные для  $v \leq 6$ , при больших значениях  $v$  они приводят к заметным расхождениям с экспериментальными данными.

Значения  $\Delta G_{v+1/2}$  состояния  $X^2\Sigma$  молекулы  $CO^+$  (в  $см^{-1}$ ).

| $v$ | Экспериментальные значения [3393, 831] | Расчет по постоянным      |           | $v$ | Экспериментальные значения [3393, 831] | Расчет по постоянным      |           |
|-----|--|---------------------------|-----------|-----|--|---------------------------|-----------|
|     |  | [3392, 3393] <sup>a</sup> | табл. 130 |     |  | [3392, 3393] <sup>a</sup> | табл. 130 |
| 0   | 2183,89                                | 2183,91                   | 2184,3    | 7   | 1968,9                                 | 1971,48                   | 1970,1    |
| 1   | 2153,58                                | 2153,58                   | 2253,6    | 8   | 1939,4                                 | 1941,13                   | 1939,5    |
| 2   | 2123,21                                | 2123,29                   | 2122,9    | 9   | 1907,6                                 | 1910,75                   | 1908,6    |
| 3   | 2092,93                                | 2092,90                   | 2092,4    | 10  | 1879,0                                 | 1880,38                   | 1877,7    |
| 4   | 2062,53                                | 2062,55                   | 2061,9    | 11  | 1849,2                                 | 1850,01                   | 1846,6    |
| 5   | 2032,16                                | 2032,20                   | 2031,4    | 12  | 1790,3                                 | 1819,63                   | 1814,1    |
| 6   | 1999,0                                 | 2001,85                   | 2003,8    |     |  |                           |           |

$$^a \Delta G_{v+1/2} = 2183,917 - 30,326 v + 0,0021 v^2.$$

В табл. 130 приведены постоянные молекулы  $CO^+$ , принятые в настоящем Справочнике; все значения постоянных, за исключением колебательных постоянных состояния  $X^2\Sigma$ , приняты по работам Рао [3392, 3393]<sup>1</sup>, колебательные постоянные состояния  $X^2\Sigma$  — по работе [173].

Таблица 130

Принятые значения молекулярных постоянных  $CO^+$ 

| Состояние     | $T_e$                 | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$      | $B_e$   | $\alpha_1$           | $D_e$                 | $r_e$   |
|---------------|-----------------------|------------|----------------|---------------------|---------|----------------------|-----------------------|---------|
|               | $см^{-1}$             |            |                |                     |         |                      |                       | Å       |
| $X^2\Sigma^+$ | 0                     | 2215,10    | 15,445         | 0,0237 <sup>a</sup> | 1,97720 | 0,01896 <sup>b</sup> | $6,37 \cdot 10^{-6B}$ | 1,11506 |
| $A^2\Pi_z$    | 20733,19 <sup>Г</sup> | 1562,06    | 13,532         | 0,0131              | 1,58940 | 0,01942              | $6,60 \cdot 10^{-6}$  | 1,24367 |
| $B^2\Sigma$   | 45876,70              | 1734,18    | 27,927         | 0,3283              | 1,79992 | 0,03025              | $7,75 \cdot 10^{-6D}$ | 1,16868 |

$$^a \omega_e z_e = 0,00118 \text{ см}^{-1}.$$

$$^b \beta_1 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}.$$

$$^d \beta_1 = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}.$$

$$^b \alpha_2 = -0,000037 \text{ см}^{-1}.$$

$$^r A = 117,5 \text{ см}^{-1}.$$

$C_3$ . С молекулой  $C_3$  связана группа полос, известная в литературе как «группа полос 4050». Полосы  $\lambda$  4050 Å впервые наблюдались в спектре излучения комет [2309] и в спектре поглощения звезд [2716, 3910]. Эти полосы были затем получены в лабораторных условиях при исследовании спектров излучения электрических разрядов [2017, 1834, 1133, 2004], углеводородных пламен [2393, 1425, 1673, 2395, 2396, 2780, 1038, 2781], угольных печей [1655, 3236] и в спектрах поглощения при импульсном фотоллизе различных углеводородных соединений [3104, 1048, 2449]. Наиболее полный обзор результатов исследования условий появления и структуры полос дан в работах Розена и Свингса [3485] и Герцберга [2025]. Впервые предположение о том, что излучателем полос является молекула  $C_3$ , было высказано Дугласом [1368]. Полосы  $\lambda$  4050 Å были получены им в спектре разряда в смеси ксенона и водорода между угольными электродами. Спектр фотографировался в третьем порядке шестиметровой вогнутой решетки с разрешением примерно 200 000. Анализ полос, выполненный в предположении, что они связаны с переходом  $^1\Pi - ^1\Sigma$  линейной трехатомной мо-

<sup>1</sup> Колебательные уровни  $A^2\Pi$ -состояния  $CO^+$ , вычисленные по принятым значениям постоянных, сходятся в области диссоциационного предела

лекулы  $C_3$ , позволил получить вращательные постоянные, которые приводят к вполне разумному для двойной углеродной связи значению межатомного расстояния в основном электронном состоянии молекулы  $C_3$  ( $r_{C=C} = 1,28 \text{ \AA}$ ), хорошо согласующемуся с длиной связи  $C = C$  в углеводородах типа аллена. Данные по изотопному смещению кантов полос при исследовании спектра смеси с 50%-ным содержанием изотопа  $C^{13}$ , а также результаты исследования спектров, возникающих в присутствии только одного изотопа  $C^{13}$  [1133, 1368], не оставляют сомнений в том, что излучателем полос действительно является линейная трехатомная молекула  $C_3$ .

Молекула  $C_3$  принадлежит к классу симметрии  $D_{\infty h}$  и должна иметь три основных частоты: две частоты, связанные с валентными колебаниями ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ), и одну ( $\nu_2$ ) — с деформационным колебанием. До настоящего времени не удалось выполнить анализ колебательной структуры электронного спектра молекулы  $C_3$ . Попытки провести такой анализ, принятые в работах Эрман [1998], Гупиль и Эрман [1834], Розена и Свингса [3485], Кисс и Бройда [2395, 2396], Татевского, Мальцева и Шевелькова [55], не увенчались успехом. Поскольку инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния  $C_3$  не были получены, частоты колебаний молекулы  $C_3$  оценивались рядом исследователей на основании теоретических расчетов.

Татевским, Мальцевым и Шевельковым [55] и авторами настоящего Справочника частоты колебаний  $C_3$  рассчитывались по уравнениям (П4.31) после оценки силовых постоянных этой молекулы. Силовые постоянные  $C_3$  оценивались на основании сравнения силовых постоянных молекул  $C_2H_4$ ,  $C_2$  и  $C_3H_4$ . При переходе от молекулы этилена к радикалу  $C_3$  квазиупругая постоянная связи  $C = C$  изменяется от  $9,04 \cdot 10^5$  [366] до  $9,53 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  [3234], а межатомное расстояние  $r_{C=C}$  — от  $1,33$  [3876] до  $1,31 \text{ \AA}$  [3234]. Естественно предположить, что при переходе от молекулы аллена  $C_3H_4$  с межатомным расстоянием  $r_{C=C} = 1,308 \text{ \AA}$  [3874] к радикалу  $C_3$ , в котором  $r_{C=C} = 1,28 \text{ \AA}$ , в первом приближении сохраняются те же соотношения силовых постоянных, что и при переходе от  $C_2H_4$  к  $C_2$ . На основании этих соображений и силовых постоянных молекулы аллена, рассчитанных Свердловым [364] по результатам последних исследований спектра  $C_3H_4$  [2651, 3181, 2652], значение квазиупругой постоянной связи  $C = C$  молекулы  $C_3$  было принято равным  $f_d = 10,1 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Постоянная взаимодействия связей и деформационная постоянная  $C_3$  принимались равными этим величинам в молекуле аллена:  $f_{dd} = 0,10 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $f_{\alpha} d^2 = 0,29 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вычисленные по уравнениям (П4.31) значения основных частот  $C_3$  равны (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 1160$ ,  $\nu_2 = 480$ ,  $\nu_3 = 1980$ . В работе [55] на основании аналогичных расчетов получены значения частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 1171$ ,  $\nu_2 = 496$  и  $\nu_3 = 2004$ , а в качестве наиболее вероятных рекомендуются частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 1200$ ,  $\nu_2 = 500$  и  $\nu_3 = 1970$ .

Значение вычисленной таким образом частоты  $\nu_2$  удовлетворительно согласуется с величиной постоянной разности ( $523 \text{ см}^{-1}$ ) между положениями кантов полос прогрессии, полученной Кисс и Бройда [2395, 2396] в спектре  $C_3$ . Авторы работ [2395, 2396] отмечали, что значение этой разности близко к частоте, которую можно ожидать для деформационного колебания двойной углеродной связи. Вычисленное значение частоты  $\nu_3$  практически совпадает с соответствующей частотой в молекуле аллена ( $1960 \text{ см}^{-1}$ ), а значение  $\nu_1$  приблизительно на  $90 \text{ см}^{-1}$  превышает частоту валентного колебания  $C = C$  связей в молекуле  $C_3H_4$  ( $1080 \text{ см}^{-1}$ ). Значения основных частот молекулы  $C_3$ , достаточно близкие к приведенным выше, были оценены Гупиль и Эрман [1834] ( $\nu_1 = 1263$  и  $\nu_3 = 1947 \text{ см}^{-1}$ ) и Глоклером [1766] ( $\nu_1 = 1070$ ,  $\nu_2 = 355$  и  $\nu_3 = 1980 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку, однако, в этих работах не сообщаются детали проведенных расчетов, обсуждение полученных результатов затруднительно.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $C_3$  приняты значения, рекомендуемые в работе [55] и приведенные в табл. 131<sup>1</sup>, которые близки к средним из перечисленных выше. Необходимо отметить, что эти величины можно рассматривать лишь как приближенные, содержащие погрешность в 10—15%.

<sup>1</sup> В работе Питцера и Клементи [3256] для основных частот молекулы  $C_3$  на основании сравнений соответствующих силовых постоянных молекул  $C_3O_2$ ,  $CH_2CO$  и  $C_3H_4$  приняты значения  $\nu_1 = 1300$ ,  $\nu_2(2) = 550$  и  $\nu_3 = 2200 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ вращательной структуры полос  $\lambda$  4050 и  $\lambda$  4072 Å, принадлежащих молекуле  $C_3$ , проводился Дугласом [1368], Кисс и Бассом [2393] и Кисс и Бройда [2395]. Найденные этими авторами значения вращательных постоянных  $B''$  и  $D''$  практически совпадают <sup>1</sup>. В табл. 131 приводятся значения вращательных постоянных молекулы  $C_3$ , полученные в работе [2395].

Таблица 131

Принятые значения молекулярных постоянных  $C_3$  в основном электронном состоянии

| $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ | $B$    | $D$                  | с |
|------------------|-------------|---------|--------|----------------------|---|
| см <sup>-1</sup> |             |         |        |                      |   |
| 1200             | 500         | 1970    | 0,4280 | $0,46 \cdot 10^{-6}$ | 2 |

В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие однозначно решить вопрос о типе основного состояния радикала  $C_3$ . При анализе электронного спектра  $C_3$  в работах [1368, 2393, 2395] принималось, что наблюдаемые полосы связаны с переходом типа  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ . Это предположение подтверждалось отсутствием расщепления вращательных линий в спектре, однако благодаря небольшой вращательной постоянной этой молекулы подобный эффект может быть обусловлен также недостаточным разрешением вращательной структуры полос и малой величиной постоянной связи. Глоклер [1766] при оценке постоянных  $C_3$  принимает, что основное состояние  $C_3$  является квинтетным. Поскольку в работе [1766] это предположение никак не обосновывается, и трудно объяснить наличие у каждого из крайних атомов углерода по два неспаренных электрона, более оправданным представляется предположение, что основным состоянием  $C_3$  является состояние  ${}^1\Sigma$ . Это предположение принимается в настоящем Справочнике <sup>2</sup>.

Энергия возбужденного состояния  $C_3$ , с которым связаны полосы  $\lambda$  4050 Å, составляет приблизительно  $25000 \text{ см}^{-1}$ .

**CO<sub>2</sub>.** Молекула CO<sub>2</sub> имеет линейную симметричную структуру и принадлежит к точечной группе  $D_{\infty h}$ . Две основные частоты CO<sub>2</sub> ( $\nu_2$  и  $\nu_3$ ) активны в инфракрасном спектре, третья ( $\nu_1$ ) — в спектре комбинационного рассеяния. Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния двуокиси углерода исследовались в десятках работ и к настоящему времени изучены лучше, чем для любой другой многоатомной молекулы. Герцберг [152] на основании анализа данных, опубликованных до 1944 г., рекомендует для молекулы CO<sub>2</sub> значения колебательных постоянных, найденные Деннисоном [1314], и вращательные постоянные, полученные Аделем и Деннисоном [490] (см. табл. 132).

Следует отметить, что в молекуле CO<sub>2</sub> имеет место сильное возмущение уровней энергии благодаря резонансу Ферми между колебательными состояниями ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) и ( $\nu_1 - 1$ ,  $\nu_2 + 2$ ,  $\nu_3$ ). Это обстоятельство существенно затрудняет анализ спектра и определение мо-

<sup>1</sup> Авторы работ [1368, 2395] подчеркивают, что проведенный ими анализ вращательной структуры нужно рассматривать лишь как предварительный, поскольку неизвестен точно характер электронных состояний, с переходами между которыми связаны наблюдаемые полосы; кроме того, при проведении анализа вращательной структуры полос  $C_3$  возможна ошибка в нумерации линий, вызванная густотой вращательных линий вблизи кантов полос и перекрытием различных полос системы.

<sup>2</sup> Питцер и Клементи [3256] на основании расчета по методу молекулярных орбит пришли к выводу, что основным электронным состоянием молекулы  $C_3$  должно быть синглетное состояние типа  ${}^1\Sigma_g^+$ . Рассмотрение возможных электронных конфигураций и соответствующих им возбужденных состояний показало, что в спектре  $C_3$  должны присутствовать полосы, связанные с двумя разрешенными переходами:  ${}^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$  и  ${}^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ . Авторы [3256] в согласии с ранее предложенной интерпретацией [2395, 1133, 1368, 2025] полагали, что полосы  $C_3$  при  $\lambda$  4050 Å обусловлены переходом  ${}^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$  (согласно расчетам, энергия возбуждения  ${}^1\Pi_u$ -состояния равна примерно 3,1 эв, что хорошо согласуется с найденной экспериментально и равной 3,06 эв).

лекулярных постоянных  $\text{CO}_2$ . При вычислении значений колебательных постоянных  $\text{CO}_2$  в работе [1314] было сделано предположение, что постоянная резонансного взаимодействия  $W$  не зависит от колебательных квантовых чисел.

В пятидесятых годах спектр  $\text{CO}_2$  был вновь изучен в ряде работ. Отдельные полосы в инфракрасном спектре были получены на приборах с большой разрешающей силой А. Нильсеном и Яо [3079] ( $\nu_3$ ); Бенедиктом, Германом и Силверманом [729] (шесть полос с  $\Delta\nu_3 = 1$ ); Бенедиктом и Плайлером [730] ( $2\nu_2$  и  $\nu_1 + \nu_3$ ); Плайлером и Боллом [3274] ( $\nu_3$  и  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ ); А. Нильсеном и Лейгманом [3074]; Гайларом и Плайлером [1639] ( $3\nu_3$ ); Росманом, Рао и Х. Нильсеном [3511] ( $\nu_2$ ); Росманом, Франсом, Рао и Х. Нильсеном [3510] ( $\nu_3 - \nu_1$  и  $\nu_3 - 2\nu_2$ ) и Блейном, Плайлером и Тидуэллом [836] ( $\nu_3$ ). В некоторых из этих работ [3074, 3079, 729], а также в работе Гольдберга с соавторами [1790], которые исследовали вращательную структуру 13 полос  $\text{CO}_2$  в области 1,5—8,1  $\mu\text{к}$  (6670—1250  $\text{см}^{-1}$ ) в спектре излучения солнца, были уточнены значения отдельных постоянных молекулы  $\text{CO}_2$ .

Детальные исследования инфракрасного спектра  $\text{CO}_2$  были выполнены Тейлором, Бенедиктом и Стронгом [3951], Г. Герцбергом и Л. Герцбергом [2030] и Куртуа [1199]. В работе Тейлора и др. [3951] был изучен спектр поглощения углекислого газа, нагретого до 500° С, в области 5  $\mu\text{к}$  (2000  $\text{см}^{-1}$ ) на призмном спектрометре и в области 15  $\mu\text{к}$  (670  $\text{см}^{-1}$ ) — на приборе с решеткой. Исследование спектра нагретого газа позволило авторам работы [3951] получить 22 новые полосы  $\text{CO}_2$ , связанные с переходами между уровнями энергии со значениями  $\nu_1 \leq 3$  и  $\nu_2 \leq 5$ , среди которых большая часть была возмущена резонансом Ферми, а также существенно уточнить частоту полосы  $2\nu_1 - \nu_2$ . В работе [3951] было впервые обнаружено, что у  $\text{CO}_2$  постоянная взаимодействия резонанса Ферми не является константой, а зависит от колебательных квантовых чисел. На основании полученных экспериментальных данных авторы [3951] уточнили колебательные постоянные  $\text{CO}_2$  (см. табл. 132), а также определили зависимость  $W$  от значений  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ <sup>1</sup>.

Г. Герцберг и Л. Герцберг [2030] исследовали спектр  $\text{CO}_2$  в области 0,8—1,25  $\mu\text{к}$  (12500—8000  $\text{см}^{-1}$ ) на приборе с большой дисперсией (1,25 и 2,5  $\text{А/мм}$ ) и с применением больших слоев поглощающего газа (от 530 до 5500  $\text{м}$ ). В работе были получены 13 новых составных и разностных полос  $\text{CO}_2$ , соответствующих значениям  $\nu_2 \leq 4$  и  $\nu_3 \leq 5$ , и выполнен анализ вращательной структуры 11 полос. Благодаря проведению исследования в фотографической области спектра авторы [2030] определили волновые числа линий с точностью  $\pm 0,02 \text{ см}^{-1}$ , что позволило существенно повысить точность определения вращательных постоянных. Из комбинационных разностей, полученных при анализе шести полос, были найдены значения  $B_{000} = 0,39020 \pm \pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$  и  $D_0 = (12 \pm 4) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . На основании найденных величин  $B_{\nu_1\nu_2\nu_3}$ , а также данных, полученных в работах [1790, 730, 3079], Г. Герцберг и Л. Герцберг определили значения вращательных постоянных  $\text{CO}_2$ , приведенные в табл. 132, и показали, что обычная формула (I.56) с этими постоянными описывает значения  $B_{\nu_1\nu_2\nu_3}$  для невозмущенных состояний с точностью  $\pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$ , а средние значения постоянных  $B_{\nu_1\nu_2\nu_3}$  для полиад, связанных резонансом Ферми, — с точностью  $\pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ .

Наиболее точные значения постоянных  $\text{CO}_2$  были получены в работе Куртуа [1199], которая по существу явилась продолжением работы Г. Герцберга и Л. Герцберг. Куртуа исследовал спектр поглощения углекислого газа в области 1,25—2,85  $\mu\text{к}$  (8000—3500  $\text{см}^{-1}$ ) на приборе с высокой дисперсией. Для увеличения точности определения длин волн линий был применен интерферометр Фабри-Перо. Куртуа были получены 27 составных и разностных полос, в том числе полосы, соответствующие переходам между состояниями с  $l=1$  и  $l=2$ , и выполнен анализ вращательной структуры этих полос. Для определения колебательных постоянных  $\text{CO}_2$ , кроме собственных данных, Куртуа использовал результаты неопубликованных в то время исследований инфракрасного спектра  $\text{CO}_2$ , в том числе данные Бенедикта для состояний  $03^10$  и  $02^20$  и спектра комбинационного рассеяния (данные Стойчева для полосы  $\nu_1$ , см. [3877]), а также данные [3511, 836, 3951, 2030]. Для зависимости постоянной

<sup>1</sup> Тейлор, Бенедикт и Стронг нашли, что эта зависимость описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$W_{\text{эф}}^2 = W_0^2 \{1 - \beta_2 \sqrt{[(\nu_2 + 2)^2 - l^2]} \nu_1 + 2\beta_2 - \beta_3 \nu_3\}.$$

взаимодействия резонанса Ферми  $W$  от колебательных квантовых чисел Куртуа было предложено выражение

$$W = (W_0 - \lambda_1 v_1 - \lambda_2 v_2 - \lambda_3 v_3 - \lambda_l l).$$

Это выражение находится в согласии с формулой, полученной Ама и Гольдсмитом [536] на основании общей теории возмущений.

Найденные Куртуа постоянные в кубическом уравнении для энергии невозмущенных колебательных уровней  $\text{CO}_2$ , а также постоянные в выражении для  $W$  приведены в табл. 132. Вычисленные по этим постоянным значения  $G_0(v_1 v_2 v_3 l)$  для 55 колебательных уровней  $\text{CO}_2$ , соответствующие значениям  $v_1 \leq 4$ ,  $v_2 \leq 8$ ,  $v_3 \leq 5$  и  $l \leq 5$ , совпадают с найденными экспериментально в пределах  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 132

Молекулярные постоянные  $\text{CO}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

| Постоянная       | [152]    | [3951]             | [2030]   | [1199] <sup>а,б,в</sup> |
|------------------|----------|--------------------|----------|-------------------------|
| $\omega_1$       | 1351,2   | 1354,42            | —        | 1354,94                 |
| $\omega_2(2)$    | 672,2    | 672,43             | —        | 673,02                  |
| $\omega_3$       | 2396,4   | 2396,80            | 2396,31  | 2396,40                 |
| $x_{11}$         | -0,3     | -2,20              | -2,61    | -3,75                   |
| $x_{22}$         | -1,3     | -0,75              | —        | -0,63                   |
| $x_{33}$         | -12,5    | -12,50             | -12,50   | -12,63                  |
| $x_{12}$         | 5,7      | +3,76              | —        | 3,62                    |
| $x_{13}$         | -21,9    | -21,84             | -19,17   | -19,37                  |
| $x_{23}$         | -11,0    | -11,58             | -12,42   | -12,53 <sup>г</sup>     |
| $g_{22}$         | 1,7      | 1,03               | —        | 0,775                   |
| $W_0$            | 50,4     | 51,01 <sup>д</sup> | —        | 51,31 <sup>е</sup>      |
| $B_e$            | 0,3906   | —                  | 0,3915   | 0,39162 <sup>ж</sup>    |
| $\alpha_1$       | 0,00056  | —                  | 0,00109  | 0,00126                 |
| $\alpha_2$       | -0,00062 | —                  | -0,00073 | -0,00076                |
| $\alpha_3$       | 0,0029   | —                  | 0,00307  | 0,0030875               |
| $D_0 \cdot 10^8$ | —        | —                  | 12       | 13,5                    |

<sup>а</sup> В работе Куртуа [1200] приведены несколько отличающиеся значения колебательных постоянных, полученные без учета данных ряда предыдущих работ.

<sup>б</sup> В работе Куртуа [1201] приведены практически те же значения постоянных  $\text{C}^{12}\text{O}_2$ .

<sup>в</sup> Приведенным значениям колебательных постоянных соответствуют основные частоты  $\nu_1 = 1388,15$ ,  $\nu_2 = 667,40$ ,  $\nu_3 = 2349,16 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $y_{111} = 0,13$ ,  $y_{222} = 0,01$ ,  $y_{333} = 0,015$ ,  $y_{112} = -0,08$ ,  $y_{122} = -0,07$ ,  $y_{133} = 0,07$ ,  $y_{113} = y_{223} = 0$ ,  $y_{233} = 0,01$ ,  $y_{123} = 0,02 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>д</sup>  $\beta_2 = 0,025$ ,  $\beta_3 = 0,0095 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>е</sup>  $\lambda_1 = 0,15$ ,  $\lambda_2 = 0,41$ ,  $\lambda_3 = 0,78 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda_l = 0$ .

<sup>ж</sup>  $\gamma_{11} = \gamma_{22} = 0$ ,  $\gamma_{33} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\gamma_{12} = -3,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\gamma_{13} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $\gamma_{23} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

Вращательные постоянные  $\text{CO}_2$  в основном состоянии были определены Куртуа по комбинационным разностям, полученным при анализе 14 полос, и найдены равными  $B_{000} = 0,39021 \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$  и  $D_0 = (13,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Приведенному значению  $B_{000}$  соответствует  $r_{000}(\text{CO}) = 1,16213 \pm 0,00012 \text{ \AA}$ . На основании найденных значений  $B_{v_1 v_2 v_3}$ , а также данных, полученных в работах [3510, 836, 3951], Куртуа вычислил значения вращательных постоянных в уравнении второй степени

$$B_{v_1 v_2 v_3} = B_e - \sum_n \alpha_n \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right) + \sum_n \sum_m \gamma_{nm} \left( v_n + \frac{d_n}{2} \right) \left( v_m + \frac{d_m}{2} \right),$$

приведенные в табл. 132. Следует отметить, что если вычислить по этим постоянным невозмущенные значения  $B_{v_1v_2v_3}$ , а затем рассчитать с помощью постоянных, характеризующих доли невозмущенных колебательных собственных функций в возмущенных функциях, значения  $B_{v_1v_2v_3}$  для возмущенных состояний, соответствующие величины согласуются с найденными экспериментально с точностью до  $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

Найденные Куртуа постоянные центробежного растяжения  $D_v$  в возмущенных состояниях  $\text{CO}_2$  существенно отличаются от величины этой постоянной в основном состоянии [1204]. Однако в связи с тем, что среднее значение  $D_v$  для каждой группы взаимодействующих уровней близко к значению  $D_0$ , это не существенно для последующего расчета термодинамических функций. В работе [1201] Куртуа исследовал инфракрасный спектр  $\text{C}^{13}\text{O}_2$  в области 5440—8000  $\text{см}^{-1}$ , определил молекулярные постоянные этой изотопной модификации  $\text{CO}_2$ , а также вычислил значения молекулярных постоянных ее других изотопных модификаций. Для  $\text{C}^{12}\text{O}_2$  в работе [1201] рекомендуются практически те же значения постоянных, которые были найдены в работе [1199].

Согласно современным теоретическим представлениям молекула  $\text{CO}_2$  должна обладать рядом электронных состояний с относительно невысокими энергиями возбуждения. Экспериментальные исследования спектров поглощения  $\text{CO}_2$  показали, что газ является прозрачным вплоть до  $\lambda$  1700 Å и что энергия возбуждения нижнего электронного состояния  $\text{CO}_2$  должна превышать 58 000  $\text{см}^{-1}$ . Этот вывод подтверждается теоретическими расчетами Маллигана [2971], согласно которым первое возбужденное состояние  $\text{CO}_2$  должно иметь энергию около 7,6 эв (61000  $\text{см}^{-1}$ ).

Следует отметить, что в спектре испускания пламени окиси углерода в области 3000—5500 Å наблюдается система полос, которую ряд авторов относит к молекуле  $\text{CO}_2$  (см. [142]). Гейдон [142] отождествляет эту систему полос с системой, присутствующей в спектре испускания в области ниже 1700 Å и связанной с переходом между триплетным состоянием  $\text{CO}_2$  (в котором молекула  $\text{CO}_2$  изогнута) и основным синглетным состоянием. Тот факт, что полосы этой системы, наблюдаемые в испускании, лежат в области больших длин волн, чем в поглощении, Гейдон объясняет различием конфигурации и размеров молекулы в возбужденном и основном состояниях<sup>2</sup>. Уолш [4140] предложил другую интерпретацию полос пламени  $\text{CO}$ , предположив, что они связаны с переходом между двумя возбужденными триплетными состояниями этой молекулы, нижнее из которых ( $^3B_2$ -состояние), по его мнению, должно иметь энергию возбуждения около 20 000—25 000  $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие в спектре двуокиси углерода переходов между этим  $^3B_2$  и основным  $^1\Sigma$ -состоянием  $\text{CO}_2$  Уолш объяснил тем, что соответствующие переходы запрещены правилами отбора.

Ошибочность предложенной Уолшем интерпретации полос пламени окиси углерода подробно обоснована Гейдоном (см. [142]). В частности, расчеты Маллигана [2971] показывают, что нижнее триплетное состояние  $\text{CO}_2$  должно иметь энергию свыше 60 000  $\text{см}^{-1}$ , а в спектрах поглощения  $\text{CO}_2$ , полученных с большими поглощающими слоями, отсутствуют полосы, которые могли бы быть отнесены к переходам между низкими триплетными состояниями.

В соответствии с этим в настоящем Справочнике принимается, что молекула  $\text{CO}_2$  имеет возбужденные состояния с энергиями, превышающими 58 000  $\text{см}^{-1}$ , которые могут не учитываться при расчетах термодинамических функций двуокиси углерода.

$\text{C}_3\text{O}_2$ . Первые работы по исследованию структуры и основных частот молекулы  $\text{C}_3\text{O}_2$  были выполнены в тридцатых годах [857, 962, 963, 1485, 2653]. В монографии Герцберга [152] довольно полно рассматривается вопрос о возможной структуре молекулы и связанный с ним вопрос о значениях основных частот  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Однако до недавнего времени в связи с неоднозначной интерпретацией экспериментальных данных вопрос о структуре молекулы  $\text{C}_3\text{O}_2$  нельзя было считать решенным.

<sup>1</sup> Исследование вращательного спектра комбинационного рассеяния  $\text{CO}_2$  проводилось в работах Хаустона и Льюиса [2133] и Котова, Тюлина и Татевского [254]; найденные в обеих работах значения  $B_{000}$  (0,393 и 0,3895  $\text{см}^{-1}$ ) отличаются от полученных из анализа инфракрасных спектров и, по-видимому, менее точны.

<sup>2</sup> Аналогичное положение имеет место с полосами Шумана — Рунге молекулы  $\text{O}_2$ , которые в поглощении лежат ниже 1900 Å, в то время как спектр испускания расположен в области 3100—4400 Å (см. [142]).

На основании общих представлений о направленных валентностях наиболее вероятно предположение о линейной симметричной модели для  $C_3O_2$ . Электронографические измерения, выполненные Брокузем и Паулингом [962, 963] и Бёршем [857], подтверждали это предположение. Эти авторы получили  $r_{C=C} = 1,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $r_{C=O} = 1,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Однако С. Ле-Февр и Д. Ле-Февр [2586] нашли, что молекула  $C_3O_2$  имеет дипольный момент, равный  $0,7 D$ , что противоречило предположению о ее симметричной структуре.

Результаты первых спектроскопических работ оказались противоречивыми. Исследование инфракрасного спектра поглощения [2653] позволяло отдать предпочтение линейной модели  $C_3O_2$ , принадлежащей к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ , в то время как исследование спектра комбинационного рассеяния [1485] свидетельствовало о нелинейном строении  $C_3O_2$  (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ).

В 1951 г. Макл и Саттон [2720] вновь выполнили электронографические измерения на более совершенной аппаратуре по сравнению с использованной в работах [962, 963, 857]. Проведенный авторами [2720] детальный анализ полученных электронограмм показал, что наилучшее согласие между теорией и экспериментом может быть получено только для линейной модели при  $r_{C=O} = 1,19 \pm 0,03 \text{ \AA}$  и  $r_{C=C} = 1,28 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . В работе Макла и Саттона [2720] впервые было высказано предположение о том, что разногласие более ранних экспериментальных данных вызвано наличием в исследованных образцах  $C_3O_2$  различных примесей, связанных с процессом получения  $C_3O_2$ , и, в частности, присутствием кетена. Это предположение было подтверждено О'Лоаном [3133], который обнаружил в инфракрасном спектре  $C_3O_2$  полосы кетена. Наличие кетена, по-видимому, объясняет появление дипольного момента, найденного в работе [2586], и присутствие некоторых полос в спектре комбинационного рассеяния и в инфракрасном спектре поглощения  $C_3O_2$ <sup>1</sup>.

Сомнения, касающиеся структуры молекулы, были связаны в основном с неполнотой спектральных данных [1485, 2653]. В связи с этим Лонг, Мерфи и Вильямс [2640] и Рикс [3446] повторили исследование инфракрасного спектра поглощения и спектра комбинационного рассеяния  $C_3O_2$ . Авторы работы [2640] уделили особое внимание процессу получения и очистки исследуемых препаратов. Спектр комбинационного рассеяния жидкости регистрировался на фотоэлектрическом спектрометре с двумя призмами. Точность определения длин волн линий комбинационного рассеяния составляла  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ . Инфракрасный спектр газообразной недоокиси углерода в области от 275 до 4600  $\text{см}^{-1}$  регистрировался в работе [2640] на спектрометре Перкин — Эльмера. Авторы [2640] снимали спектр поглощения различных фракций  $C_3O_2$  на разных этапах очистки, что позволило им уловить изменения в спектре, обусловленные наличием загрязнений. Выполненный авторами работы [2640] детальный анализ наблюдаемых спектров и сравнение со спектрами, полученными в предыдущих работах [1485, 2653], а также расчет силовых постоянных  $C_3O_2$  позволил выбрать основные частоты молекулы и дать интерпретацию инфракрасных полос и спектра комбинационного рассеяния на основе предположения о том, что молекула  $C_3O_2$  линейная и принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ <sup>2</sup>. При этом оказалось необходимым постулировать существование активной в инфракрасном спектре частоты  $\nu_7 = 198 \text{ см}^{-1}$ . Исследуя спектры различных соединений в далекой инфракрасной области, О'Лоан [3133] действительно нашел эту частоту в спектре  $C_3O_2$ , что явилось подтверждением правильности отнесения частот  $C_3O_2$ , предложенного в работе [2640].

<sup>1</sup> В 1959 г. была опубликована работа Ливингстона и Рао [2630], посвященная электронографическому исследованию структуры  $C_3O_2$ . Использование секторного метода получения электронограмм позволило авторам [2630] с большей точностью, чем в предыдущих работах [962, 963, 857, 2720], найти значения межатомных расстояний  $r_{C=C} = 1,28 \pm 0,015$  и  $r_{C=O} = 1,16 \pm 0,015 \text{ \AA}$ . Длина связи  $C=C$ , найденная Ливингстоном и Рао [2630], полностью совпадает со значением, принимаемым в настоящем Справочнике, а межатомное расстояние  $r_{C=O}$  на  $0,03 \text{ \AA}$  меньше значения, полученного Маклом и Саттоном [2720], хотя и согласуется с ним в пределах указанной в работе [2720] погрешности.

Следует отметить, что результаты электронографических измерений [2630] согласуются с линейной симметричной моделью  $C_3O_2$ , однако они не исключают возможности незначительных (до  $5-10^\circ$ ) отклонений от линейности.

В работе [3876] сообщается, что Бастиансен нашел для расстояния  $C=C$  значение  $r_{C=C} = 1,279 \text{ \AA}$ .

<sup>2</sup> Такая молекула должна иметь семь основных частот: четыре невырожденных и три дважды вырожденных. Четыре колебания должны быть активны в инфракрасном спектре ( $\nu_3, \nu_4, \nu_6, \nu_7$ ), а три — в спектре комбинационного рассеяния ( $\nu_1, \nu_2, \nu_5$ ).

В табл. 133 приводятся найденные авторами работы [2640] значения основных частот молекулы  $C_3O_2$  и значение момента инерции, рассчитанное на основании результатов электронографических измерений Макла и Саттона [2720] в предположении, что молекула имеет линейную структуру.

Таблица 133

Принятые значения молекулярных постоянных  $C_3O_2$

| $\nu_1$           | $\nu_2$          | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5(2)$       | $\nu_6(2)$ | $\nu_7(2)$ | $I$                     | $\sigma$ |
|-------------------|------------------|---------|---------|------------------|------------|------------|-------------------------|----------|
| $cm^{-1}$         |                  |         |         |                  |            |            | $10^{-39} g \cdot cm^2$ |          |
| 2200 <sup>a</sup> | 832 <sup>a</sup> | 2258    | 1575    | 578 <sup>a</sup> | 549        | 198        | 38,9                    | 2        |

<sup>a</sup> Частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_5$  найдены в результате исследования спектра комбинационного рассеяния жидкой  $C_3O_2$ .

К иному выводу привело исследование колебательных спектров  $C_3O_2$ , выполненное Риксом [3446]. Хотя результаты измерений поляризации линий в спектре комбинационного рассеяния указывали на линейную структуру молекулы  $C_3O_2$ , анализ формы и структуры инфракрасных полос поглощения привел Рикса к выводу, что наиболее вероятно зигзагообразная структура молекулы  $C_3O_2$ <sup>1</sup>. Однако сам автор работы [3446] не считает этот вывод полностью доказанным. Следует отметить также, что представление о зигзагообразной структуре молекулы  $C_3O_2$  не согласуется с теоретическими представлениями о направленных валентностях атома углерода и не подтверждается результатами дальнейших исследований<sup>2</sup>.

**НСО.** Молекула НСО нелинейная, несимметричная, принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{1v}$ . Полосы молекулы НСО, расположенные в области 2500—4200 Å и имеющие очень сложную структуру, впервые наблюдал в спектре излучения различных углеводородных пламен Вайдья [4048], а затем ряд других исследователей [2126, 3008, 1666, 1672]. Эта же группа полос была получена в спектре испускания при фотохимическом разложении муравьиной кислоты [419], а также в спектре флуоресценции формальдегида [1437]. Вайдья [4048] впервые высказал предположение о том, что излучателем этих полос, известных в литературе как «полосы углеводородных пламен», является радикал НСО. Предположение Вайдья подтверждалось наблюдением изотопного смещения кантов полос при возбуждении спектра в пламенах  $C_2H_2 + O_2$  и  $C_2D_2 + O_2$  [2126, 3008, 4052] и аналогией между колебательной структурой наблюдаемых полос и структурой β-полос молекулы NO, которая электронна молекуле НСО.

С целью получения полос углеводородного пламени в спектре поглощения Рамзи [3357] исследовал спектры поглощения, наблюдаемые при импульсном фотолизе различных соединений ( $H_2CO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $(НСО)_2$ ), но не обнаружил поглощения в области 2600—4100 Å, где в спектре испускания расположены рассматриваемые полосы. Однако в красной и зеленой областях спектра им были найдены весьма слабые серии полос с очень простой структурой и

<sup>1</sup> Исходя из этого предположения и принимая  $r_{C=C} = 1,28$  и  $r_{C=O} = 1,19$  Å [2720], Рикс [3446] на основании анализа комбинационных полос получил для  $\angle CCO$  значение  $158^\circ$ , которое не может быть согласовано с результатами электронографических измерений [2630] (см. сноску на стр. 457).

<sup>2</sup> Венкатесварлу и Пиллаи [4085] выполнили в 1958 г. расчет силовых постоянных молекулы  $C_3O_2$  по методу Вильсона в предположении, что молекула согласно результатам, полученным Риксом [3446], принадлежит к точечной группе  $C_{2h}$  ( $\angle CCO = 158^\circ$ ,  $r_{C=C} = 1,28$  и  $r_{C=O} = 1,19$  Å) и имеет частоты колебаний (в  $cm^{-1}$ ) соответственно типа  $A_g$ : 2185, 817, 817, 577, типа  $A_u$ : 1050 и 780 и типа  $B_u$ : 2258, 1670, 635 и 559. Необходимо отметить, что хотя найденные в работе [4085] значения силовых постоянных в пределах погрешностей согласуются с постоянными, полученными в работе [2640], рассчитанные по этим постоянным значения ряда основных частот значительно отличаются от наблюдаемых экспериментально. Это показывает, что полученные в работе [4085] в предположении о нелинейной структуре  $C_3O_2$  потенциальные постоянные неверно описывают силовое поле этой молекулы.

максимумами при 6138,8 и 5624,1 Å. Анализ вращательной структуры *P*-, *Q*- и *R*-ветвей этих полос показал, что они связаны с электронным переходом с нижнего состояния, в котором молекула НСО изогнута, на верхнее состояние, в котором молекула линейна. При этом были найдены следующие вращательные постоянные для нижнего состояния:  $B_{000} = 1,496$ ,  $C_{000} = 1,403$  см<sup>-1</sup>. Позднее Герцберг и Рамзи [2042], применившие метод импульсной спектроскопии при фотохимическом разложении ацетальдегида и СН<sub>3</sub>СДО, получили в спектре поглощения 9 полос НСО и 10 полос ДСО. Спектры фотографировались в первом и втором порядках 21-футового спектрографа с вогнутой решеткой. Относительная точность определения волновых чисел линий составляла  $\pm 0,02$  см<sup>-1</sup>. Результаты проведенного анализа вращательной структуры полос молекул НСО и ДСО подтвердили выводы Рамзи [3357] о том, что их излучателем является формил. Благодаря исследованию большего числа полос авторы работы [2042] несколько уточнили значения вращательных постоянных НСО и нашли  $B_{000} = 1,4944$  и  $C_{000} = 1,4008$  см<sup>-1</sup>. Предполагив, что инерционный дефект в основном колебательном состоянии пренебрежимо мал, Герцберг и Рамзи получили  $A_{000} = 22,365$  см<sup>-1</sup>. Рекомендуемые в работе [2042] значения вращательных постоянных, а также значение постоянной центробежного растяжения  $D_{000} = 9,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup> принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 134. Анализ вращательной структуры полос НСО и ДСО позволил Герцбергу и Рамзи [2042] в предположении, что  $r_{C-H} = 1,08 \pm 0,02$  Å, определить значения структурных параметров радикала НСО в нижнем электронном состоянии:  $r_{C=O} = 1,198$  Å и  $\angle HCO = 119^\circ 30'$  (полученные значения близки к аналогичным величинам в Н<sub>2</sub>СО [см. ниже стр. 463]).

Колебательная структура системы полос НСО исследовалась в работах [4048, 3008, 2128].

Мерфи и Шон [3008] на основании анализа спектрограмм, полученных Вайдья [4048], показали, что полосы НСО могут быть интерпретированы как связанные с двумя колебаниями:  $\nu_1' = 1229$  и  $\nu_2' = 1070$  см<sup>-1</sup> в верхнем состоянии и  $\nu_1'' = 1880$  и  $\nu_2'' = 1538$  см<sup>-1</sup> в нижнем состоянии. Полученные величины позволили авторам [3008] рассматривать два указанных колебания как валентное колебание С = О связи и деформационное колебание молекулы НСО. Сравнение основных частот в нижнем состоянии с частотами соответствующих колебаний молекулы формальдегида (1744 и 1503 см<sup>-1</sup>) явилось дополнительным подтверждением предположения о том, что исследуемый спектр принадлежит молекуле НСО.

Таблица 134

Принятые значения молекулярных постоянных НСО, Н<sub>2</sub>СО и Сl<sub>2</sub>СО

| Молекула           | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $A_{000}$             | $B_{000}$             | $C_{000}$             | $\sigma$ |
|--------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
|                    | см <sup>-1</sup> |         |         |         |         |         |                       |                       |                       |          |
| НСО <sup>a</sup>   | 1830             | 1538    | 2850    | —       | —       | —       | 22,365                | 1,4944                | 1,4008                | 1        |
| Н <sub>2</sub> СО  | 2766,4           | 1746,07 | 1500,6  | 2843,4  | 1247,4  | 1169,5  | 9,41003               | 1,29536               | 1,13425               | 2        |
| Сl <sub>2</sub> СО | 570              | 1827    | 285     | 849     | 440     | 585     | 0,264141 <sup>b</sup> | 0,115913 <sup>b</sup> | 0,080464 <sup>b</sup> | 2        |

<sup>a</sup> Известно возбужденное состояние  $^2\Sigma^+$  с энергией 8468,13 см<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Приведены значения вращательных постоянных для Сl<sub>2</sub><sup>35</sup>СО.

Для получения интенсивных полос НСО, свободных от перекрывания полосами двухатомных молекул, обычно присутствующих в углеводородных пламенах, Хорнбек и Герман [2128] применили специальную горелку, позволяющую получить стабильное пламя, питаемое очень бедной горючей смесью (отношение горючего к окислителю изменялось от 0,01 до 0,05). Высокая дисперсия прибора, при помощи которого фотографировался спектр (4 Å/мм), и низкая температура источника возбуждения позволили Хорнбеку и Герману [2128] получить большее число полос и провести более точные измерения, чем в работе Вайдья [4048]. Хотя наличие в спектре НСО только двух прогрессий давало мало возможностей для проведения

колебательного анализа спектра многоатомной молекулы, плавно меняющиеся горизонтальные и вертикальные разности между кантами полос, измеренными в работе [2128], привели к двум значениям частот: около 1782 и 2851  $см^{-1}$ . Первая частота оказалась близкой к характеристической частоте связи  $C=O$  и была отождествлена в работе [2128] с частотой  $\nu_1^1$ . Поскольку значение  $\nu_1 = 1880 см^{-1}$ , найденное Мерфи и Шоном [3008], и величина 1782  $см^{-1}$ , полученная в работе [2128], являются лишь приближенными, в настоящем Справочнике принимается для основной частоты колебания связи  $C=O$  в молекуле НСО среднее значение:  $\nu_1 = 1830 см^{-1}$ . Вторая найденная в работе [2128] частота (около 2851  $см^{-1}$ ) лежит в области частот валентных колебаний связи  $C-H$  и была отнесена авторами [2128] к колебанию  $\nu_3$ . Оценка этой частоты по аналогии с соответствующими частотами в молекуле  $H_2CO$  ( $\nu_1 = 2780$  и  $\nu_4 = 2847 см^{-1}$ ), а также на основании сравнения частот валентных колебаний  $C-H$  в молекулах различных типов приводит к значению  $\nu_3 = 2850 см^{-1}$ , совпадающему с величиной, найденной в работе [2128].

Авторами Справочника значения основных частот НСО были вычислены по уравнениям поля валентных сил (П4.25). Расчет проводился в предположении, что силовые постоянные связей  $C-H$  и  $C=O$  и деформационная постоянная радикала НСО равны соответствующим силовым постоянным молекулы формальдегида (соответственно  $4,43 \cdot 10^5$ ,  $12,5 \cdot 10^5$  и  $1,2 \cdot 10^{-11} дин \cdot см^{-1}$ ). Рассчитанные значения частот  $\nu_1 = 1820$  и  $\nu_3 = 2840 см^{-1}$  практически совпадают с частотами, найденными экспериментально, а значение частоты деформационного колебания  $\nu_2 = 1410 см^{-1}$ , хотя и значительно меньше величины  $\nu_2$ , найденной экспериментально [3008] ( $\nu_2 = 1538 см^{-1}$ ), но согласуется с ней в пределах точности расчета (около 10%).

Принимаемые в Справочнике значения основных частот молекулы НСО приведены в табл. 134. Погрешность в значениях частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  не превышает 5%, погрешность в значении  $\nu_2$  может быть значительно выше<sup>2</sup>.

Анализ структуры полос, наблюдаемых в видимой области, а также корреляция электронных состояний молекулы НСО с электронными состояниями атома водорода и молекулы СО позволили Герцбергу и Рамзи [2042] идентифицировать исследуемые полосы в спектре поглощения НСО как связанные с переходом  $^2\Sigma^+ \leftarrow ^2A''$ . Как показал Уолш [4142], подобный переход должен сопровождаться возрастанием  $\angle HCO$  до  $180^\circ$  в верхнем состоянии и частичным увеличением расстояния  $r_{C=O}$ . Поэтому такой переход должен включать деформационное колебание и валентное  $C=O$ -колебание, что и наблюдается в действительности [3008, 2042].

Авторы работы [2042] отмечают, что хотя естественно принять нижнее  $^2A''$ -состояние за основное, тем не менее нельзя исключить возможность того, что  $^2A''$ -состояние является низ-

<sup>1</sup> Спокс и Гейдон [3824а], используя горелку, предложенную Хорнбеком и Германом [2128], получили в спектре ацетилено-кислородного пламени при введении тяжелой воды полосы в области 2400—2700 Å. Анализ колебательной структуры наблюдаемых полос позволил Споксу и Гейдону найти частоты колебания связи  $C=O$  в нижнем и верхнем электронных состояниях, равные соответственно 1800 и 980  $см^{-1}$ .

Следует отметить также работу Ван де Ворста и Дюшена [4069а], которые нашли в результате расчета следующие значения основных частот НСО в возбужденном состоянии:  $\nu_1 = 1888$ ,  $\nu_2 = 767,5$  и  $\nu_3 = 3337,1 см^{-1}$ .

<sup>2</sup> В 1960 г. Эвинг, Томпсон и Пиментел [1517а] исследовали инфракрасный спектр поглощения продуктов фотолиза смесей HJ, HBr, DJ и DBr, замороженных в матрице из твердой окиси углерода при температуре 20° K. Сравнение спектра поглощения в видимой области со спектром газообразных радикалов HCO и DCO [2042] показало, что при фотолизе перечисленных выше соединений образуются радикалы HCO и DCO. В инфракрасном спектре НСО Эвинг, Томпсон и Пиментел наблюдали две области поглощения (при 1860 и 1091  $см^{-1}$ ), которые они отнесли к колебанию  $C=O$  связи ( $\nu_1$ ) и деформационному колебанию радикала НСО ( $\nu_2$ ) соответственно. В работе [1517а] имеется ссылка на неопубликованный доклад Джонса и Рамзи, которые нашли в результате анализа горячих полос в спектре НСО для деформационного колебания НСО в основном состоянии значение частоты  $\nu_2 = 1083 см^{-1}$ . Отнесение частоты  $\nu_3$  в работе [1517а] неоднозначно. Эвинг, Томпсон и Пиментел приблизительно оценили частоту  $\nu_3$  равной 3000  $см^{-1}$ , полагая, что отсутствие этой полосы в спектре связано с низким коэффициентом поглощения для колебания  $C-H$ . Наблюдаемую при фотолизе смеси СО с HJ полосу при 2493  $см^{-1}$  авторы не идентифицировали, поскольку она представляется слишком малой по сравнению с соответствующими частотами колебаний  $C-H$  связи в стабильных молекулах.

Таким образом, значения частот  $\nu_1 = 1860$  и  $\nu_3 = 3000 см^{-1}$ , рекомендуемые в работе [1517а], близки к соответствующим величинам, принимаемым в настоящем Справочнике на основании ранее опубликованных исследований. Частота деформационного колебания  $\nu_2 = 1091 см^{-1}$  значительно отличается от величины  $\nu_2 = 1538 см^{-1}$ , полученной Мерфи и Шоном [3008] и принятой в Справочнике. Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют объяснить причину такого расхождения.

колежащим метастабильным состоянием. Анализ полос, выполненный Герцбергом и Рамзи [2042], показал, что энергия возбуждения  ${}^2\Sigma^+$ -состояния составляет  $8468,13 \pm 1,0 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно в работе [2042] были найдены некоторые постоянные НСО в этом состоянии:  $\omega_2^\circ = 811,0$ ,  $\omega_2^\circ + x_{33}^\circ = 3337,5 \text{ см}^{-1}$  и значение  $B_{000}^\circ = 1,3419 \text{ см}^{-1}$ . Этой вращательной постоянной соответствуют межатомные расстояния  $r_0\text{C} - \text{H} = 1,07 \pm 0,01 \text{ \AA}$  (принято по аналогии с молекулой синильной кислоты),  $r_0\text{C} - \text{O} = 1,183 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ .

Герцберг в работе [2026] отмечает, что полосы углеводородного пламени НСО, наблюдаемые в спектрах испускания различных углеводородных пламен, связаны с переходом между нижним состоянием, идентичным с нижним состоянием полос поглощения, изученным в работах [3357, 2042] и являющимся основным состоянием молекулы НСО, и верхним состоянием, энергия возбуждения которого значительно превышает энергию состояния  ${}^2A''$ . Герцберг предположил также, что сложность структуры полос углеводородного пламени может быть, очевидно, объяснена тем, что в верхнем состоянии, с которым связаны эти полосы, молекула НСО, так же как и в основном состоянии, нелинейна.

**FCO и ClCO.** Спектр и структура молекул FCO и ClCO экспериментально не изучались. В настоящем Справочнике принимается, что структура молекул FCO и ClCO аналогична структуре молекулы НСО, т. е. предполагается, что FCO и ClCO нелинейные и несимметричные молекулы, геометрическая структура которых определяется валентным углом XCO и длинами связей C — X и C = O, где X = F и Cl соответственно. Поскольку межатомные расстояния  $r_{\text{C}=\text{O}}$  и  $r_{\text{C}-\text{H}}$  и угол между связями НСО в молекуле формила и молекуле формальдегида практически одинаковы, в Справочнике принимается, что структурные параметры FCO и ClCO близки соответствующим параметрам F<sub>2</sub>CO и Cl<sub>2</sub>CO и равны соответственно для FCO:  $r_{\text{C}=\text{O}} = 1,17$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,31 \text{ \AA}$  и  $\angle\text{FCO} = 120^\circ$  и для ClCO:  $r_{\text{C}=\text{O}} = 1,17$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,74 \text{ \AA}$  и  $\angle\text{ClCO} = 120^\circ$ .

Вероятная погрешность в значениях  $r_{\text{C}=\text{O}}$  составляет  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ , в  $r_{\text{C}-\text{X}}$  —  $\pm 0,05 \text{ \AA}$  и в значениях  $\angle\text{XCO} \pm 5^\circ$ . Рассчитанные на основании этих величин значения произведения моментов инерции FCO и ClCO приводятся в табл. 135.

Нелинейная молекула XCO должна иметь три основные частоты: частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , связанные с валентными колебаниями связей C — X и C = O соответственно, и частоту деформационного колебания  $\nu_2$ . Значения этих частот могут быть приближенно оценены путем сравнения соответствующих частот НСО, Н<sub>2</sub>CO, F<sub>2</sub>CO и Cl<sub>2</sub>CO или в результате расчета по уравнениям (П4.25) в предположении, что силовые постоянные для FCO и ClCO равны соответствующим силовым постоянным F<sub>2</sub>CO и Cl<sub>2</sub>CO [2749]. Вычисленные таким образом значения основных частот равны соответственно для FCO (в  $\text{см}^{-1}$ ):

$$\begin{array}{lll} \nu_1 = 2020, & \nu_2 = 640, & \nu_3 = 1250 \\ \nu_1 = 1940, & \nu_2 = 590, & \nu_3 = 1200 \end{array}$$

и для ClCO (в  $\text{см}^{-1}$ ):

$$\begin{array}{lll} \nu_1 = 1920, & \nu_2 = 300, & \nu_3 = 850 \\ \nu_1 = 1830, & \nu_2 = 400, & \nu_3 = 840 \end{array}$$

В настоящем Справочнике принимаются приведенные в табл. 135 значения частот FCO и ClCO, близкие к средним из величин, полученных в результате двух различных оценок. Возможная погрешность в принятых значениях частот составляет 10%<sup>1</sup>.

Поскольку в радикалах FCO и ClCO имеется один свободный электрон, их основное электронное состояние должно быть дублетным. По аналогии с НСО принимается, что это состояние является состоянием типа  ${}^2A_1$ . По аналогии с НСО можно также предполагать, что у FCO и ClCO имеются возбужденные электронные состояния с энергией меньшей  $10\,000 \text{ см}^{-1}$ .

**Н<sub>2</sub>CO.** Электронографическими и спектроскопическими измерениями однозначно доказано, что молекула формальдегида плоская и симметричная с осью симметрии, проходящей вдоль связи C = O (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ). Н<sub>2</sub>CO имеет шесть невырожденных частот колебаний, активных в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния.

<sup>1</sup> Изменение геометрических параметров в пределах указанных выше вероятных ошибок практически не сказывается на значениях основных частот.

Принятые значения молекулярных постоянных FCO, CICO, F<sub>2</sub>CO, HFCO, FCICO

| Молекула          | $\nu_1$   | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $I_A I_B I_C$                        | $\sigma$ |
|-------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------------|----------|
|                   | $см^{-1}$ |         |         |         |         |         | $\frac{10^{-117}}{(г \cdot см^2)^3}$ |          |
| FCO               | 2000      | 600     | 1200    | —       | —       | —       | 27,33                                | 1        |
| CICO              | 1900      | 350     | 850     | —       | —       | —       | 125,2                                | 1        |
| F <sub>2</sub> CO | 965       | 1928    | 626     | 1249    | 584     | 774     | 710,89                               | 2        |
| HFCO              | 2976      | 1834    | 1064    | 661     | 1344    | 1025    | 55,5                                 | 1        |
| FCICO             | 776       | 1868    | 501     | 1095    | 415     | 667     | 2630                                 | 1        |

Инфракрасный спектр поглощения газообразного формальдегида изучался многими исследователями [3080, 1444, 1445, 841, 3743, 2501, 3085, 1272, 2085, 840].

Герцберг [152] на основании анализа работ, выполненных до 1945 г., рекомендует основные частоты H<sub>2</sub>CO, предложенные Эберсом и Нильсеном [1444, 1445] ( $\nu_1 = 2780$ ,  $\nu_2 = 1743,6$ ,  $\nu_3 = 1503$ ,  $\nu_4 = 2874$ ,  $\nu_5 = 1280$ ,  $\nu_6 = 1167 см^{-1}$ ). Он отметил, что исследования электронного спектра формальдегида [2072, 1837, 3827] приводят к несколько другим значениям частот деформационных колебаний  $\nu_5$  и  $\nu_6$ . Однако в работе Брандта [899], посвященной исследованию спектра флюоресценции формальдегида, и в работе Уолша [4138], анализировавшего ультрафиолетовый спектр H<sub>2</sub>CO и D<sub>2</sub>CO, найдены значения частот  $\nu_5 = 1280 см^{-1}$  и  $\nu_6 = 1165,9 см^{-1}$ , которые практически совпадают с частотами, полученными в результате анализа инфракрасного спектра H<sub>2</sub>CO [1444, 1445]. Поскольку исследования инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния газообразного формальдегида, выполненные Куратани [2501] и Дейвидсоном, Стойчевым и Бернштейном [1272], также подтверждали рекомендацию Герцберга [152], в первом издании настоящего Справочника принимались значения основных частот, найденные Эберсом и Нильсеном [1444, 1445].

В 1957 г. была опубликована работа Блау и Нильсена [841]<sup>1</sup>, посвященная исследованию инфракрасного спектра поглощения паров формальдегида на приборах с высокой дисперсией. Область 3—4 мк (3300—2500 см<sup>-1</sup>) исследовалась на модифицированном спектрометре Пфунда с решеткой типа эшеллет. В области 5,7, 6,7 и 7,5—10 мк работа проводилась на вакуумном спектрометре с решеткой. Применение вакуумного прибора позволило избежать появления в спектре атмосферных полос поглощения, накладывающихся на исследуемые полосы формальдегида. Блау и Нильсен с большой точностью промерили тонкую структуру семи полос в спектре H<sub>2</sub>CO (шесть полос связано с основными частотами и одна — с комбинационной частотой). При проведении анализа учитывалось кориолисово взаимодействие между уровнями  $\nu_5$  и  $\nu_6$ <sup>2</sup>. Найденные в работе [841] частоты начал полос, связанных с основными колебаниями H<sub>2</sub>CO, приведены в табл. 134 и принимаются в настоящем Справочнике. Следует отметить, что значения  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$  соответствуют возмущенным уровням энергии.

Как показывает сравнение с частотами, рекомендуемыми Герцбергом [152] на основании более ранних исследований [1444, 1445], значительные расхождения (приблизительно 30 см<sup>-1</sup>) имеют место лишь для частот  $\nu_4$  и  $\nu_5$ . В случае  $\nu_4$  это расхождение связано с наличием сильного резонанса Ферми между уровнями  $\nu_2 + \nu_5$  и  $\nu_4$ , а для  $\nu_5$  оно, очевидно, может быть объяснено кориолисовым взаимодействием с состоянием  $\nu_6$ .

Исследуя микроволновой спектр формальдегида и учитывая центробежное растяжение в асимметричном волчке, Лоранс и Страндберг [2572] нашли вращательные постоянные в форме (A — C) и (B — C). Воспользовавшись результатами измерения структуры полосы

<sup>1</sup> Краткое изложение статьи [841] ранее было опубликовано в реферативном журнале [840].

<sup>2</sup> Теоретическая интерпретация этого взаимодействия специально для случая H<sub>2</sub>CO в предположении, что молекула полностью симметрична, была дана Нильсеном [3081]. Более общий случай плоских молекул XYZ<sub>2</sub> рассмотрен Силвером [3724].

101←000, давшего значение  $(B + C)$  [2571], авторы работы [2572] определили вращательные постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$ ; их данные приведены в табл. 134 и приняты в Справочнике. Эти значения прекрасно согласуются с величинами, найденными Дике и Кистяковским [1343] в результате анализа ультрафиолетового спектра. Результаты работы [2572] подтверждаются также данными Эрландссона [1493], работами Брэгга и Шербо [894], Дама [1256], Дама и Белла [1257] и серией работ, посвященных исследованию микроволнового спектра формальдегида, выполненных в Японии [3122, 3123, 2078, 2077]. На основании результатов исследования микроволновых спектров  $\text{H}_2\text{C}^{12}\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{C}^{13}\text{O}$ , Лоранс и Стандберг [2572] оценили равновесные структурные параметры молекулы формальдегида и нашли  $r_{\text{C-H}} = 1,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{HCH} = 118 \pm 2^\circ$ <sup>1</sup>.

Исследования ультрафиолетового спектра поглощения молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  и спектра флюоресценции формальдегида [4138, 1343, 895, 3655, 1434, 897, 1144, 896, 561, 2091, 3718, 3457, 1755] показывают, что первое возбужденное электронное состояние  $^3A_2$  расположено на  $24\,279 \text{ см}^{-1}$  выше основного  $^1A_1$ -состояния  $\text{H}_2\text{CO}$ . В соответствии с теоретическими представлениями [2991, 2724, 4144] было найдено, что в этом состоянии молекула  $\text{H}_2\text{CO}$  имеет структуру пирамиды (с атомом  $\text{C}$  в вершине), несколько напоминающую по форме молекулы галоидозамещенных аммиака. На основании анализа тонкой структуры полос электронного спектра Бранд [896] получил для молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  в возбужденном  $^3A_2$ -состоянии следующие структурные параметры:  $r_{\text{C-H}} = 1,09$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,32 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{HCH} = 120^\circ$  и  $\angle \text{HCO} = 116^\circ$ .

Анализ колебательной структуры позволил ему вычислить четыре основные частоты в этом состоянии: 2861, 1322, 1182 и  $690 \text{ см}^{-1}$ .

Следует также отметить, что следующее электронное состояние  $\text{H}_2\text{CO}$  является состоянием типа  $^1A_2$  и имеет энергию возбуждения около  $28\,000 \text{ см}^{-1}$  [561].

**$\text{F}_2\text{CO}$ .** Молекула оксид-дифторида углерода, так же как и молекула формальдегида, имеет плоскую симметричную структуру и принадлежит к точечной группе  $C_{2v}$ . Аналогично молекуле формальдегида внутримолекулярные колебания молекулы  $\text{F}_2\text{CO}$  характеризуются шестью невырожденными колебаниями.

Спектр оксид-дифторида углерода исследовали Нильсен [3069], Вольтц, Джонс и Нильсен [4312], Вольтц и Джонс [4311], Джонс и Берк [2291]. В совместной работе этих авторов, опубликованной в 1952 г. [3072], был вновь исследован спектр комбинационного рассеяния жидкого  $\text{F}_2\text{CO}$  и инфракрасный спектр газообразного  $\text{F}_2\text{CO}$  в области от 2 до  $28 \text{ мк}$  ( $5000$ — $360 \text{ см}^{-1}$ ). Рекомендованные в этой работе значения основных частот  $\text{F}_2\text{CO}$  найдены авторами в результате измерения и анализа 22 полос в инфракрасном спектре поглощения газообразного  $\text{F}_2\text{CO}$ . Эти значения приведены в табл. 135 и принимаются в настоящем Справочнике.

Произведение главных моментов инерции  $\text{F}_2\text{CO}$ , приведенное в той же табл. 135, вычислено Нильсеном [3069] на основании результатов исследования микроволнового спектра молекулы  $\text{F}_2\text{CO}$ , выполненного Смитом, Тидуэллом, Вильямсом и Сенатором [3778]. Найденные Нильсеном [3069] значения моментов инерции  $I_A = 6,988 \cdot 10^{-39}$ ,  $I_B = 7,170 \cdot 10^{-39}$  и  $I_C = 14,168 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$  и результаты электронографического изучения структуры молекулы  $\text{F}_2\text{CO}$  [981] приводят к следующим значениям структурных параметров:  $r_{\text{C-F}} = 1,31 \pm 0,02$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{FCF} = 112,5 \pm 6^\circ$ .

**$\text{HFCO}$**  Молекула  $\text{HFCO}$  плоская, относящаяся к точечной группе симметрии  $C_s$ . Впервые спектр  $\text{HFCO}$  и  $\text{DFCO}$  был получен Морганом, Статсом и Гольдштейном [2950]. Авторы [2950] исследовали инфракрасный спектр  $\text{HFCO}$  и  $\text{DFCO}$ , находящихся в газовой фазе и в виде твердого раствора, и спектр комбинационного рассеяния жидкого фтористого формила. Инфракрасный спектр исследовался в области от 400 до  $5000 \text{ см}^{-1}$ . Спектр комбинационного рассеяния жидких  $\text{HFCO}$  и  $\text{DFCO}$  исследовался при температурах

<sup>1</sup> Исследование микроволнового спектра формальдегида и его дейтерозамещенных, выполненное Ока и Морино [3121a], позволило найти следующие структурные параметры молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$ :  $r_{\text{C=O}} = 1,21$ ,  $r_{\text{C-H}} = 1,08 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{HCO} = 120^\circ$ . Следует отметить, что в то время как значения угла  $\text{HCO}$  и межатомного расстояния  $r_{\text{C=O}}$  согласуются с результатами электронографических измерений [3863] и данными работы [2572], значения межатомного расстояния  $r_{\text{C-H}}$ , найденные в работах [3121a, 2572], различны. Величина, рекомендуемая Ока и Морино ( $1,08 \text{ \AA}$ ), лучше согласуется с соответствующими расстояниями в молекулах этилена ( $1,071 \text{ \AA}$  [1646]) и кетена ( $1,075 \text{ \AA}$  [565]), чем значение  $1,12 \text{ \AA}$ , найденное в работе [2572] и являющееся, по-видимому, завышенным.

—  $(34 \div 40)^\circ \text{C}$ . Значения частот наблюдаемых полос определены с точностью  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  в области  $800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  — в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  и  $\pm 4 \text{ см}^{-1}$  — в области  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Анализ формы, интенсивности и изотопного смещения полос позволил авторам работы [2950] найти значения пяти основных частот молекулы HFCO. Определение частоты неплюского деформационного колебания  $\nu_6$  встретило значительные трудности. Можно было ожидать, что подобное колебание дает слабую полосу перпендикулярного типа вблизи  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Однако в инфракрасном спектре HFCO не удалось обнаружить в этой области никаких других полос, кроме  $P$ -ветви полосы, связанной с валентным колебанием  $\text{C} - \text{F}$ . На основании правила произведений Теллера — Редлиха в предположении, что основная частота  $\nu_6$  молекулы HFCO лежит в области  $1000 - 1050 \text{ см}^{-1}$ , авторы работы рассчитали, что полоса соответствующего колебания молекулы DFCO должна находиться в области  $850 - 900 \text{ см}^{-1}$ . В спектре DFCO действительно была найдена полоса перпендикулярного типа с максимумом при  $858 \text{ см}^{-1}$ . Это подтверждает предположение о том, что полоса, соответствующая частоте  $\nu_6$  HFCO, должна лежать в области  $1000 - 1050 \text{ см}^{-1}$ . Подобное предположение подтверждается сравнением значений основных частот молекулы HFCO и близких по структуре изоэлектронных молекул  $\text{HCOOH}$  [363] и  $\text{HCONH}_2$  [1538].

Правильность интерпретации спектра HFCO была подтверждена теоретическим расчетом частот колебаний для модели поля валентных сил, проведенным в работе [2950].

Принятые в настоящем Справочнике по работе [2950] значения основных частот молекулы HFCO приводятся в табл. 135<sup>1</sup>. В этой же таблице приведено значение произведения моментов инерции, рассчитанное на основании следующих структурных параметров HFCO, найденных в результате электронографических измерений [2304]:  $r_{\text{C-H}} = 1,09 \text{ \AA}$  (принято),  $r_{\text{C-F}} = 1,351 \pm 0,013$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,192 \pm 0,011$ ,  $r_{\text{O...F}} = 2,225 \pm 0,019 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{FCO} = 121,9 \pm \pm 0,9^\circ$ . Необходимое для расчета значение угла  $\text{HCF}$  было оценено равным  $118^\circ$  на основании сравнения результатов электронографических и микроволновых измерений для аналогичных молекул<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> После окончания работы с текстом данной главы была опубликована работа Страттона и Нильсена [3887а], посвященная исследованию инфракрасного спектра HFCO и DFCO, о котором ранее сообщалось лишь в кратких заметках [3884, 3885, 3886 и 3887]. В спектрах HFCO и DFCO, полученных в области от 500 до  $5000 \text{ см}^{-1}$ , наблюдалось 9 полос HFCO и 13 полос DFCO. Для пяти основных частот обеих молекул выполнен анализ вращательной структуры, в результате которого найдены следующие постоянные для HFCO:  $B'' = 0,3673$ ,  $A'' - B'' = 3,661 \text{ см}^{-1}$  и для DFCO:  $B'' = 0,3648$ ,  $A'' - B'' = 1,806 \text{ см}^{-1}$ . В работе [3887а] приводятся также значения центров полос, связанных с основными колебаниями для HFCO (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 2981$ ,  $\nu_2 = 1836,9$ ,  $\nu_3 = 1064,8$ ,  $\nu_4 = 662,5$ ,  $\nu_5 = 1342,5$  и для DFCO:  $\nu_1 = 2261,7$ ,  $\nu_2 = 1796,8$ ,  $\nu_3 = 1073,2$ ,  $\nu_4 = 657,5$ ,  $\nu_5 = 967,9$  и  $\nu_6 = 857,4$  и значения колебательных постоянных HFCO (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_2^0 = 1847,9$ ,  $\omega_3^0 = 1070,3$ ,  $x_{22} = -11,0$ ,  $x_{33} = -5,5$ ,  $x_{53} = 10,7$ ,  $x_{34} = -8,0$  и DFCO:  $\omega_2^0 = 1803,9$ ,  $\omega_3^0 = 1076,7$ ,  $\omega_5^0 = 970$ ,  $x_{22} = -7,1$ ,  $x_{33} = -3,5$ ,  $x_{55} = -2,6$ ,  $x_{13} = -14,9$ ,  $x_{34} = -24,9$ ,  $x_{36} = -2,2$ ,  $x_{53} = -12,5$ ,  $x_{54} = -0,9$ .

<sup>2</sup> После окончания работы с рукописью данного раздела была опубликована работа Фаверо, Мирри и Бейкер [1533], авторы которой на основании результатов исследования спектра HFCO в миллиметровой области длин волн вычислили значения вращательных постоянных молекулы HFCO:  $A'' = 3,04055$ ,  $B'' = 0,39228$ ,  $C'' = 0,34680$  и  $h'' = -0,96623 \text{ см}^{-1}$ , которым соответствуют следующие структурные параметры:  $r_{\text{C-H}} = 1,093$ ,  $r_{\text{C-F}} = 1,345$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,190 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{FCO} = 121^\circ,46'$  и  $\angle \text{FCH} = 118^\circ,14'$ . Позднее эти же авторы [1533а] в результате исследования спектров HFCO и DFCO с учетом центробежных эффектов вычислили заново вращательные постоянные молекулы фтористого формила и рекомендовали несколько отличающиеся значения структурных параметров HFCO:  $r_{\text{C-H}} = 1,087 \pm 0,01$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,182 \pm 0,003$ ,  $r_{\text{C-F}} = 1,341 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{FCO} = 123,04 \pm 0^\circ,02$ ,  $\angle \text{FCH} = 114^\circ$  и  $\angle \text{OCH} = 123^\circ$ . Полученные в работах [1533, 1533а] значения структурных параметров незначительно отличаются от величин, найденных Страттоном и Нильсеном [3887], которые рекомендуют значения  $r_{\text{C-H}} = 1,080$ ,  $r_{\text{C-F}} = 1,3428$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,1857 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{FCO} = 122^\circ,14'$ .

В 1960 г. Ле-Бланк, Лори и Гуинн [2578а] исследовали вращательные спектры молекул  $\text{HC}^{18}\text{OF}$ ,  $\text{HC}^{19}\text{OF}$  и  $\text{DC}^{18}\text{OF}$  и нашли значения вращательных постоянных перечисленных молекул. При расчете структурных параметров для устранения погрешности из-за близкого расположения атома  $\text{C}$  к центру

тяжести молекулы было принято, что  $\frac{r_{\text{C-F}}}{r_{\text{C=O}}} = 1,134 \pm 0,005$  (из электронографических измерений [2304]).

В результате были получены значения:  $r_{\text{C-F}} = 1,341$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,198$ ,  $r_{\text{C-H}} = 1,098 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{FCO} = 122^\circ,7'$ ,  $\angle \text{HCF} = 108^\circ$  и  $\angle \text{HCO} = 129^\circ$ .

В 1961 г. Миллер и Керл [2914а] дополнительно к данным, полученным Ле-Бланком и др. [2578а], исследовали микроволновой спектр  $\text{HCO}^{18}\text{F}$  и, используя результаты собственных измерений и данные работы [2578а], получили:  $r_{\text{C-F}} = 1,338 \pm 0,005$ ,  $r_{\text{C=O}} = 1,181 \pm 0,005$ ,  $r_{\text{C-H}} = 1,095 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{FCO} = 122^\circ 46' \pm 30'$ ,  $\angle \text{HCO} = 127^\circ 20' \pm 3^\circ$  и  $\angle \text{HCF} = 109^\circ 54' \pm 3^\circ$ .

Ультрафиолетовый спектр газообразного фтористого формила исследовался в работах Гиддингса и Иннеса [1726а, б] и Фоффани с соавторами [1570а]. В обеих работах в области 2200—2700 Å наблюдалось большое число четких полос с хорошо развитой тонкой структурой. Полосы связаны с синглет-синглетным электронным переходом между возбужденным и основным состояниями HFCO. Частота перехода  $0 \rightarrow 0$  равна  $37\,500\text{ см}^{-1}$ . Спектр состоит из прогрессий, отвечающих валентному колебанию карбонильной группы (около  $1100\text{ см}^{-1}$ ) и деформационному колебанию группы FCO (около  $640\text{ см}^{-1}$ ).

Найденные в работе [1726а] вращательные постоянные в возбужденном состоянии  $A - \bar{B} = 1,743$  и  $\bar{B} = 0,360\text{ см}^{-1}$  показывают, что молекула HFCO в этом состоянии не является плоской.

**Cl<sub>2</sub>CO.** Подобно молекулам H<sub>2</sub>CO и F<sub>2</sub>CO, молекула фосгена, Cl<sub>2</sub>CO, имеет плоскую симметричную форму и относится к точечной группе симметрии C<sub>2v</sub>. Молекула Cl<sub>2</sub>CO имеет шесть нормальных невырожденных колебаний, активных как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Впервые спектр комбинационного рассеяния Cl<sub>2</sub>CO был получен Анантакришнаном [545], который наблюдал пять линий, связанных с основными колебаниями. Инфракрасный спектр фосфгена в области от 2 до 19 мк (от 500 до 5000 см<sup>-1</sup>) исследовали Бэйли и Хейл [617]. В указанной области эти авторы нашли только три основные частоты.

Весьма тщательно спектр Cl<sub>2</sub>CO был изучен Нильсенем, Берком, Вольтцем и Джонсом [3072]. В результате исследования спектра комбинационного рассеяния жидкого фосгена и инфракрасного спектра поглощения газообразного Cl<sub>2</sub>CO (исследовалась область от 2 до 38 мк (от 260 до 5000 см<sup>-1</sup>)) авторы работы [3072] рекомендовали следующие значения основных частот молекулы Cl<sub>2</sub>CO:  $\nu_1 = 575$ ,  $\nu_2 = 1827$ ,  $\nu_3 = 297$ ,  $\nu_4 = 849$ ,  $\nu_5 = 240^1$ ,  $\nu_6 = 440\text{ см}^{-1}$ , которые принимались в первом издании настоящего Справочника.

Однако в работе Каталано и Питцера [1072] было показано, что энтропия Cl<sub>2</sub>CO, вычисленная на основании частот, рекомендуемых Нильсенем и др. [3072], отличается от величины  $S_{280,66^\circ\text{К}}$ , найденной в результате калориметрических измерений [1715], на  $1,6\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . В связи с этим Каталано и Питцер [1072] вновь исследовали инфракрасный спектр поглощения Cl<sub>2</sub>CO. В близкой инфракрасной области спектр регистрировался на приборах Перкин — Эльмер модели 21 и 12С, в далекой — на специально сконструированном приборе с дифракционной решеткой [859]. В основной частоты, полученные в спектре поглощения газообразного Cl<sub>2</sub>CO, совпали с частотами, найденными Нильсенем и др. [3072]. Наиболее низкочастотная полоса была найдена в области  $285\text{ см}^{-1}$ , что соответствует полосе  $\nu_3 = 297\text{ см}^{-1}$ , полученной в работе [3072]. Очевидно, значение  $\nu_3$ , найденное Каталано и Питцером [1072], более надежно, так как измерения в далекой инфракрасной области проводились в работе [1072] на приборе с дифракционной решеткой. В области  $240\text{ см}^{-1}$  никаких полос поглощения не наблюдалось.

Кроме инфракрасного спектра газообразного Cl<sub>2</sub>CO, в работе [1072] был изучен также спектр поглощения Cl<sub>2</sub>CO методом матричной изоляции, позволяющим получить очень узкие полосы поглощения чистых веществ<sup>2</sup>. Рассмотрение кривых поглощения, полученных этим методом, показало, что полоса  $575\text{ см}^{-1}$  состоит из двух полос различной симметрии с центрами при  $568$  и  $582\text{ см}^{-1}$ .

Используя результаты измерений интенсивности и поляризации линий спектра комбинационного рассеяния [545, 3072], а также правило произведений для частот замещенных соединений, авторы работы [1072] определили симметрию полос различных колебаний и дали новое отнесение частот Cl<sub>2</sub>CO.

Поскольку расхождения между значением энтропии  $S_{280,66^\circ\text{К}}$ , вычисленным на основании частот, рекомендуемых в работе [1072], и значением  $S_{280,66^\circ\text{К}}$ , полученным в результате калори-

<sup>1</sup> Значение частоты  $\nu_5$  было получено авторами работы [3072] на основании наблюдения в спектре комбинационного рассеяния слабой полосы с  $\nu = 240\text{ см}^{-1}$ . Ранее Томпсон [3970] оценил значение частоты  $\nu_5$  равным  $230\text{ см}^{-1}$  по аналогии с соответствующей частотой молекулы тиофосгена.

<sup>2</sup> Метод матричной изоляции описан в работах [859, 4244, 709, 976]. Беккером и Пиментелом [709] было показано, что частоты колебаний, найденные при работе с матрицами из инертного газа, незначительно (не более чем на  $10\text{—}15\text{ см}^{-1}$ ) отличаются от частот, полученных в спектре поглощения газа.

метрических измерений [1715]<sup>1</sup> ( $0,36 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ), значительно меньше, чем при расчете по частотам, найденным в работе Нильсена и др. [3072], в настоящем Справочнике принимаются значения основных частот молекулы  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , рекомендуемые в работе [1072]<sup>2</sup>. Эти частоты приводятся в табл. 134.

В той же таблице приведены значения вращательных постоянных  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , найденные Робинсоном [3456] на основании анализа структуры микроволнового спектра  $\text{Cl}_2\text{CO}$ . Этим значениям соответствуют следующие структурные параметры молекулы фосгена:  $r_{\text{C=O}} = 1,166 \pm 0,002$ ,  $r_{\text{Cl-Cl}} = 2,884 \pm 0,001$ ,  $r_{\text{Cl-O}} = 2,589 \pm 0,001$ ,  $r_{\text{C-Cl}} = 1,746 \pm 0,004 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{ClCCl} = (111,3 \pm 0,1)^\circ$ , хорошо согласующиеся с результатами электронографических измерений [959].

**FCICO.** FCICO является плоской молекулой и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_s$ . Подобно молекулам  $\text{F}_2\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , молекула FCICO имеет шесть невырожденных колебаний, которые активны в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния.

Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния FCICO впервые был получен Джонсом и Берком [2292]. Впоследствии эта работа была продолжена Нильсеном, Берком, Вольтцем и Джонсом [3072] при детальном исследовании спектров  $\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$  и FCICO. В спектре комбинационного рассеяния жидкого FCICO авторы работ [2292, 3072] наблюдали семь линий (шесть — связанных с основными колебаниями и одну — обусловленную частотой  $\nu_1 + \nu_4$ ).

Инфракрасный спектр поглощения газообразного FCICO был изучен в области от 250 до  $4200 \text{ см}^{-1}$ . С целью получения возможно большего числа комбинационных полос и обертонов использовалась кювета длиной 1 м. Для регистрации ряда полос с весьма сложной структурой в качестве диспергирующей системы применялись решетки, имеющие 144 и 288 линий на 1 мм.

В инфракрасном спектре Нильсен, Берк и др. [3072] обнаружили шесть полос, связанных с основными колебаниями, и 24 области поглощения, обусловленные комбинационными полосами и обертонами. Исследование формы контуров и структуры наблюдаемых полос привело авторов работы [3072] к выводу, что молекула FCICO является асимметричным волчком. Предложенное в работе отнесение полос не вызывает сомнений, так как рассчитанные значения частот комбинационных полос и обертонов хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментально. Рекомендуемые в работах [3072, 2292] значения основных частот молекулы FCICO принимаются в настоящем Справочнике и приведены в табл. 135. Следует отметить, что благодаря резонансу Ферми между уровнями  $\nu_2$  и  $\nu_1 + \nu_4$  соответствующие полосы в спектре несколько смещены. В табл. 135 приведено несмещенное значение  $\nu_2$ .

Экспериментальных данных о структуре молекулы FCICO нет. В работах [3072, 2662, 2749] межатомные расстояния  $r_{\text{C-F}}$  и  $r_{\text{C-Cl}}$  в молекуле FCICO принимались равными соответствующим параметрам симметричных молекул  $\text{F}_2\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , а угол  $\text{FCCl}$  и межатомное расстояние  $r_{\text{C=O}}$  принимались равными средним из значений для  $\text{F}_2\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2\text{CO}$ <sup>3</sup>.

В соответствии с этим в настоящем Справочнике для структурных параметров FCICO принимаются значения:  $r_{\text{C=O}} = 1,17 \pm 0,02$ ,  $r_{\text{C-F}} = 1,31 \pm 0,02$ ,  $r_{\text{C-Cl}} = 1,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{FCCl} = 112 \pm 5^\circ$  и  $\angle \text{FCO} = \angle \text{ClCO} = 124 \pm 5^\circ$ , на основании которых вычислено произведение моментов инерции, приведенное в табл. 135.

<sup>1</sup> Каталано и Питцер [1072] отмечают, что точность значения  $S_{280,66^\circ \text{ K}}$ , найденного Джиоком и Джонсом [1715], невысока.

<sup>2</sup> В 1959 г. Оверенд и Эванс [3157] на спектрометре с большим разрешением заново провели измерения в области  $550-600 \text{ см}^{-1}$  в спектре поглощения газообразного  $\text{Cl}_2\text{CO}$ . На основании анализа контура полученной кривой поглощения авторы [3157] показали, что в спектре  $\text{Cl}_2\text{CO}$  присутствует полоса с максимумом при  $580 \text{ см}^{-1}$ , которая перекрывается полосой с максимумом при  $576 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, исследование спектра газообразного  $\text{Cl}_2\text{CO}$  подтверждает отнесение полос, выполненное Каталано и Питцером [1072] на основании анализа спектра поглощения  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , полученного методом матричной изоляции. В 1961 г. Стокр и Шнейдер [3880a] заново исследовали колебательные спектры карбонилгалогенидов и также подтвердили отнесение частот  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , предложенное Каталано и Питцером.

<sup>3</sup> В работе [2662] для межатомного расстояния  $r_{\text{C-Cl}}$  рекомендуется явно ошибочное значение  $1,68 \text{ \AA}$ .

## § 58. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции веществ, рассматриваемых в настоящей главе, в состоянии идеального газа были вычислены на основании молекулярных постоянных, принятых в предыдущем параграфе, и приведены в табл. 130—137, 142, 143, 148, 149, 156, 161, 162, 169 II тома настоящего Справочника. Для четырех газов (C, C<sup>+</sup>, CO, CO<sup>+</sup>) расчеты выполнены до 20 000° К, для остальных — до 6000° К. Различия постоянных отдельных изотопных модификаций соединений, рассматриваемых в настоящей главе, в расчетах не учитывались.

В Приложении V приводятся данные, позволяющие учесть влияние межмолекулярного взаимодействия на термодинамические функции CO, CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>CO. Для остальных газов данные, необходимые для учета межмолекулярного взаимодействия, отсутствуют.

Таблица 136

С. Термодинамические функции одноатомного углерода, приведенные в табл. 130 (II), были вычислены для температур от 293,15 до 20000° К по уравнениям (II.22) — (II.23). Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8) и (II.9), принимая значения  $A_\Phi$  и  $A_S$ , приведенные в табл. 136; электронные — по уравнениям (II.20) и (II.21). Статистическая сумма по электронным состояниям и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии, приведенным в табл. 124, на быстродействующей электронной счетной машине. Расчет проводился с учетом конечного числа состояний атома углерода в соответствии с методикой, изложенной в § 6 [см. стр. 74, уравнение (II.18)]. Для упрощения расчета при температурах ниже 8000° К учитывались все уровни энергии со значениями главного квантового числа  $n \leq 11$ . Благодаря высоким энергиям возбуждения уровней атома углерода с  $n > 7$  ошибка из-за учета лишних уровней пренебрежимо мала и ее величина не превышает 0,0005 кал/г-атом·град. При температурах выше 8000° К в расчетах учитывались все уровни энергии со значениями  $n \leq n_{\max}$ , причем величина  $n_{\max}$  монотонно возрастала с увеличением температуры от 8000 до 20 000° К (см. стр. 76).

Погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций одноатомного углерода при температурах ниже 10 000° К обусловлена главным образом неточностью универсальных постоянных и не превышает 0,002—0,003 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$ . При более высоких температурах становятся существенными ошибки, связанные с применением приближенной методики определения максимального значения главного квантового числа. Ошибка в этой величине на  $\pm 1$  (при  $n_{\max} = 13$ ) приводит к погрешностям в значениях  $\Phi_T^*$ , равным 0,06 и 0,3 кал/г-атом·град при 15000° и 20 000° К соответственно.

Следует отметить, что погрешности в значениях термодинамических функций из-за неточности оценки энергии отдельных уровней в тех случаях, когда для них отсутствуют экспериментальные данные, на порядок меньше этих величин.

Термодинамические функции одноатомного углерода ранее вычислялись рядом авторов<sup>1</sup>. Среди расчетов, выполненных за последние годы, кроме первого издания настоящего Справочника, следует отметить работы Кольского с соавторами [2462] ( $T \leq 8000^\circ \text{ К}$ ), Крѣпелина, Неймана и Уинтера [2489] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 7000^\circ \text{ К}$ ), а также таблицы функций, приведенные в справочниках Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] ( $T \leq 6000^\circ \text{ К}$ ) и Бюро стандартов США [3680] ( $T \leq 5000^\circ \text{ К}$ ). Результаты большинства расчетов согласуются между собой и с данными, приведенными во II томе настоящего Справочника, с точностью до величин, определяемых различием в значениях универсальных постоянных.

<sup>1</sup> См., например, Оверстрит [3158] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 5000^\circ \text{ К}$ ); Гордон [1808] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 6000^\circ \text{ К}$ ); Гофф, Грэтч и Ворхис [1787] ( $T \leq 2777^\circ \text{ К}$ ); Рибо [3426] ( $T \leq 4000^\circ \text{ К}$ ).

Значения постоянных для расчета термодинамических функций C, C<sup>+</sup>, CO, CO<sup>+</sup> и C<sub>2</sub>

| Вещество            | $A_\Phi$             | $A_S$  |
|---------------------|----------------------|--------|
|                     | <i>кал/моль·град</i> |        |
| C, C <sup>+</sup>   | 0,1264               | 5,0946 |
| CO, CO <sup>+</sup> | 2,6505               | 7,6187 |
| C <sub>2</sub>      | 0,8152               | 5,7834 |

$C^+$ . Термодинамические функции положительного иона одноатомного углерода, вычисленные по уравнениям (II.22), (II.23) для температур от 293,15 до 20 000° К, приведены в табл. 131(II). Поступательные составляющие в значениях термодинамических функций  $C^+$  вычислялись, принимая для  $A_F$  и  $A_S$  те же значения, что и для одноатомного углерода (см. табл. 136), электронные составляющие — по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании уровней энергии, приведенных в табл. 125.

При температурах, не превышающих 10 000° К, погрешности вычисленных значений термодинамических функций обусловлены неточностью принятых значений универсальных постоянных и не превышают 0,003—0,005 *кал/г-атом·град*. При более высоких температурах становятся существенными ошибки из-за пренебрежения вкладами уровней, не приведенных в табл. 125. Однако благодаря большому энергиям возбуждения этих уровней и высокой энергии ионизации иона  $C^+$  (см. стр. 484) соответствующие погрешности составляют несколько сотых *кал/г-атом·град* в значении  $\Phi_{20000}^*$ .

Термодинамические функции  $C^+$  вычислялись в работе Грина, Поланда и Маргрейва [1851a] для температур от 298,15 до 50000° К. Результаты этого расчета практически идентичны приведенным в табл. 131 (II).

$C_2$ . Термодинамические функции двухатомного углерода для температур от 293,15 до 6000° К, приведенные в табл. 132 (II), были вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35). Поступательные составляющие вычислялись по уравнениям (II.8) и (II.9), принимая значения  $A_F$  и  $A_S$ , приведенные в табл. 136, внутримолекулярные составляющие — по уравнениям (II.131) и (II.132) на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 126. Статистические суммы по колебательным и вращательным уровням состояний  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $a^3\Pi_u$ ,  $b^3\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Pi$  и их производные по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии этих состояний с помощью электронной счетной машины. Необходимые для расчета значения энергии колебательных и вращательных уровней задавались уравнениями как функции колебательных и вращательных квантовых чисел и соответствующих молекулярных постоянных, приведенных в табл. 126. Составляющие трех подсостояний состояния  $a^3\Pi_u$  вычислялись как составляющие трех отдельных состояний; энергии вращательных уровней этого состояния вычислялись по уравнениям Будо (I.26); мультиплетность электронных состояний  $b^3\Sigma$  и  $A^1\Pi$  учитывалась статистическими весами.

Составляющие состояний  $B^1\Delta$ ,  $C^1\Sigma$ ,  $c^3\Sigma$  и  $d^3\Pi$  вычислялись по уравнениям (II.117) и (II.118). Значения  $M_i$  и  $N_i$  в этих уравнениях были вычислены по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] без ограничения числа вращательных уровней каждого состояния. Составляющие четырех электронных состояний с энергиями возбуждения от 34 261 до 43 240  $см^{-1}$  (см. табл. 126) вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121).

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $C_2$  обусловлены: а) отсутствием экспериментальных данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней состояний  $X^1\Sigma$ ,  $a^3\Pi_u$ ,  $b^3\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$ ; б) отсутствием экспериментальных данных об энергии возбуждения состояний  $B^1\Delta$ ,  $C^1\Sigma$  и  $c^3\Sigma$  и постоянных  $C_2$  в этих состояниях; в) применением приближенного метода вычисления составляющих электронных состояний с энергиями возбуждения свыше 9000  $см^{-1}$ . Общие погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , приведенных в табл. 132 (II), оцениваются в 0,01; 0,03 и 0,1 *кал/моль·град* соответственно.

Термодинамические функции двухатомного углерода в широком интервале температур вычислялись в работах Оверстрита [3158] ( $\Phi_T^*$  до 5000° К), Гордона [1808] ( $\Phi_T^*$  от 2000 до 6000° К), А. Гурвича и Фроста [168] ( $\Phi_T^*$  до 5000° К), Фиккетта и Кауана [1556] ( $S_T^*$  от 3000 до 12 000° К), Крёпелина и Неймана [2489] ( $\Phi_T^*$  от 2000 до 7000° К), Питцера и Клементи [3256] (от 2000 до 4000° К), Олтмана [527] (до 5000° К) и Клементи [11286] (от 2000 до 6000° К). Во всех этих работах, кроме двух последних, расчеты были выполнены в предположении, что основным электронным состоянием молекулы  $C_2$  является состояние  $^3\Pi_u$ . В связи с тем, что в настоящем Справочнике за основное электронное состояние  $C_2$  принято состояние  $^1\Sigma_g^+$  (см. стр. 441) и, кроме того, учтено большое число других электронных состояний с низкими энергиями возбуждения, значения термодинамических функций  $C_2$ , приведенные в этих работах, существенно отличаются от данных табл. 132 (II).

В книге Цейзе [4384] для  $C_2$  приведены результаты расчета Гордона [1808]. Значения  $\Phi_T^*$ , табулированные в справочнике Келли [2363] ( $T \leq 5000^\circ K$ ), а также значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , табулированные Сталлом и Зинке [3894] ( $T \leq 3000^\circ K$ ), уменьшены по сравнению с данными других авторов на величину  $R \ln 3$ ; причины такого уменьшения не объяснены, а расхождения табулированных величин с приведенными в табл. 132 (II) достигают  $1-2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

В работах Олтмана [527] и Клементи [11286] расчеты термодинамических функций  $C_2$  выполнены в предположении, что молекулы этого газа имеют основное состояние  $1^1\Sigma_g^+$ , как это принято в настоящем Справочнике. В работе Олтмана расчет выполнен по методу Пеннингтона и Коба, в работе Клементи — при помощи метода, основанного на вычислении статистических сумм и их производных непосредственным суммированием по уровням колебательной энергии. В обоих расчетах учитывались возбужденные электронные состояния  $C_2$ , причем в работе Клементи были учтены состояния  $B^1\Delta$ ,  $C^1\Sigma$ ,  $c^3\Sigma$ , не наблюдавшиеся экспериментально в спектрах. Расхождения между результатами этих расчетов и величинами, приведенными в табл. 132 (II), составляют  $0,2-0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для работы Олтмана и  $0,02-0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для работы Клементи. Они обусловлены тем, что в этих работах были применены менее точные методы расчета.

В первом издании Справочника термодинамические функции  $C_2$  были вычислены по методу Гордона и Барнес, принимая, что молекула  $C_2$  имеет основное электронное состояние  $3^1\Pi_u$ . Расхождения между значениями термодинамических функций, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, достигают  $3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  (они имеют максимальную величину при  $293,15^\circ K$ , уменьшаются при увеличении температуры, меняют знак при  $3000^\circ K$  и вновь возрастают к  $6000^\circ K$ ) и  $1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $S_T^*$ .

**СО.** Термодинамические функции окиси углерода, вычисленные по уравнениям (II.34) и (II.35) для температур от  $293,15$  до  $20\,000^\circ K$ , приведены в табл. 134(II). Поступательные составляющие находились по соотношениям (II.8) и (II.9), принимая значения  $A_\phi$  и  $A_S$ , приведенные в табл. 136; внутримолекулярные составляющие — по уравнениям (II.131) и (II.132). Статистические суммы по колебательным и вращательным состояниям электронных состояний  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$  и  $a'^3\Sigma^+$  молекулы СО и их производные по температуре в уравнениях (II.131) — (II.132) вычислялись по уравнению типа (II.31) непосредственным суммированием на электронной машине. Необходимые для расчета значения энергии колебательных и вращательных уровней этих состояний задавались уравнениями как функции колебательных и вращательных квантовых чисел и соответствующих молекулярных постоянных, приведенных в табл. 128. Зависимость величин  $J_{\max}$ , вычисленных по методике, изложенной в § 3 (см. стр. 47), от значения  $v$  для  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ - и  $a'^3\Sigma$ -состояний СО, приведена на рис. 17.

При вычислении статистических сумм по состояниям и их производных для  $a^3\Pi$  и  $a'^3\Sigma$ -электронных состояний мультиплетность вращательных уровней обоих состояний учитывалась статистическими весами 6 и 3 соответственно. Такое упрощение не сказывается на точности расчета благодаря тому, что величина расщепления уровней состояний  $a^3\Pi$  и  $a'^3\Sigma$  пренебрежимо мала по сравнению с энергией соответствующих вращательных уровней относительно уровня  $J = 0$ ,  $v = 0$  состояния  $X^1\Sigma^+$ .

Помимо трех рассмотренных электронных состояний, молекула СО имеет еще ряд состояний с энергиями возбуждения свыше  $60\,000 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 128). Составляющие состояний  $d^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$  и  $e^3\Sigma$ , энергии возбуждения которых не превышают  $70\,000 \text{ см}^{-1}$ , вычислялись по формулам (II.126), (II.127), а составляющие восьми более высоких состояний, приведенных в табл. 128, — по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных молекулы СО в этих и основном  $X^1\Sigma^+$ -состояниях.

Молекулярные постоянные СО в основном состоянии известны с высокой точностью, а энергия диссоциации молекулы окиси углерода велика. Благодаря этому применение метода непосредственного суммирования позволило получить весьма точные значения термодинамических функций окиси углерода, погрешность в которых при температурах до  $10\,000-12\,000^\circ K$  определяется главным образом неточностью принятых значений физических

постоянных и не превышает  $0,005 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . При более высоких температурах погрешности в вычисленных значениях функций возрастают из-за отсутствия экспериментальных данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основного состояния, а также молекулярных постоянных CO в возбужденных состояниях. Тем не менее можно предполагать, что даже при  $20\,000^\circ \text{К}$  погрешности в вычисленных значениях функций CO не превосходят нескольких десятых  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Следует отметить, что термодинамические функции окиси углерода, вычисленные для  $T \leq 6000^\circ \text{К}$  в первом издании Справочника по методу Гордона и Барнес, практически совпадают с найденными непосредственным суммированием. Это объясняется высокой энергией диссоциации молекулы CO и тем, что ее величина хорошо согласуется со значением, найденным линейной экстраполяцией.

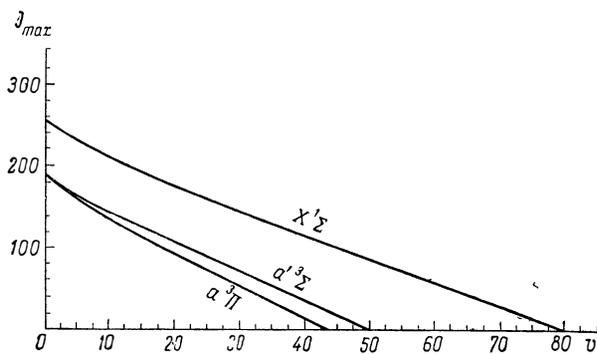


Рис. 17. Зависимость  $J_{\max}$  от  $v$  для электронных состояний  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$  и  $a'^3\Sigma^+$  молекулы CO

Термодинамические функции CO вычислялись ранее многими авторами. В ряде справочных изданий ([4384, 2142, 3680, 3507, 137] и др.) приводятся таблицы термодинамических свойств окиси углерода, основанные на расчетах Клейтона и Джиока [1126, 1127] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 5000^\circ \text{К}$ ) и Джонстона и Дейвиса [2274] ( $S_T^*$  для  $T \leq 5000^\circ \text{К}$ ), выполненных в 1932—1933 гг. и пересчитанных к современным значениям универсальных постоянных Уагманом и др.

Расхождения между этими данными и данными, приведенными в табл. 134 (II), имеют величину около  $0,085 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  во всем интервале температур и обусловлены тем, что расчеты в работах [1126, 1127, 2274] были выполнены по ошибочному значению  $V_e = 1,853 \text{ см}^{-1}$ , найденному Бэрджем на основании измерений Сноу и Райдила [3808].

Из расчетов термодинамических функций окиси углерода, выполненных в последующие годы, следует упомянуть работу Гоффа и Грэтча [1786] ( $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  для  $T \leq 2777^\circ \text{К}$  по методу Касселя), а также работу Бельцера и Саведова ( $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  для  $T \leq 5000^\circ \text{К}$ ), результаты которой приведены в справочнике [2076]. Значения термодинамических функций CO, вычисленные в этих работах, согласуются с приведенными в табл. 134 (II) с точностью до нескольких тысячных  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Фиккетт и Кауан [1555, 1556] экстраполировали термодинамические функции CO, рекомендуемые в работе [3680], до температуры  $12\,000^\circ \text{К}$ , так же как это было сделано ими для ряда других газов (см., например, стр. 176). При температурах до  $10\,000^\circ \text{К}$  расхождения между данными Фиккетта и Кауана и величинами, приведенными в настоящем Справочнике, так же как в случае других таблиц, основанных на расчетах Клейтона, Джиока, Джонстона и Дейвиса, имеют величину примерно  $0,086 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . При более высоких температурах начинают сказываться ошибки из-за применения Фиккеттом и Кауаном приближенной методики расчета, которые частично компенсируют погрешности, обусловленные неверным значением величины  $V_e$ .

В ряде работ (см. [2364]) были выполнены калориметрические измерения теплоемкости и теплот фазовых переходов CO. Келли [2364] на основании данных, полученных Клейтоном и Джиоком [1126], рекомендует значение  $S_{298}^{\circ} = 46,22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что значительно меньше величины, приведенной в табл. 134 (II) и равной  $47,2167 \pm 0,0050 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Расхождение  $\sim 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  между значением стандартной энтропии CO, вычисленным статистическими методами и полученным в результате калориметрических измерений, Клейтон и Джиок объяснили наличием остаточной энтропии в кристаллической окиси углерода при  $0^\circ \text{К}$ .

$\text{CO}^+$ . Термодинамические функции ионизированной окиси углерода были вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35) для температур от 293,15 до 20 000° К и приведены в табл. 135(II). При расчете поступательных составляющих  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  значения  $A_{\Phi}$  и  $A_S$  принимались такими же, как для окиси углерода (см. табл. 136). Внутримолекулярные составляющие вычислялись по уравнениям (II.131) и (II.132). Статистические суммы по колебательным и вращательным уровням  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  электронных состояний  $\text{CO}^+$  и их производные по температуре в уравнениях (II.131) и (II.132) вычислялись непосредственным суммированием на быстродействующей электронной счетной машине. Необходимые для расчета значения энергии отдельных уровней задавались уравнениями как функции молекулярных постоянных, приведенных в табл. 130, и соответствующих квантовых чисел. Мультиплетность вращательных уровней  $X^2\Sigma$ -состояния учитывалась введением статистического веса 2, составляющие  $A^2\Pi_{1/2}$ - и  $A^2\Pi_{3/2}$ -подсостояний вычислялись как составляющие отдельных состояний. На рис. 18 приведены кривые, определяющие максимальные значения квантовых чисел  $v$  и  $J$  для  $X^2\Sigma$ - и  $A^2\Pi$ -состояний, вычисленные в соответствии с методикой, описанной в § 3.

Составляющие состояния  $B^2\Sigma$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  вычислялись по соотношениям (II.126) и (II.127), т. е. с учетом различия постоянных  $B^2\Sigma$ - и  $X^2\Sigma$ -состояний.

Благодаря большой величине энергии диссоциации и частоты колебаний  $\text{CO}^+$  (см. § 57 и 60), а также наличию достоверных данных о молекулярных постоянных  $\text{CO}^+$  в основном состоянии, применение метода непосредственного суммирования по уровням энергии позволило рассчитать термодинамические функции ионизированной окиси углерода с высокой точностью. При температурах до 8000—10 000° К погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  определяются только неточностью принятых в расчетах значений физических постоянных; отсутствие экспериментальных данных об энергии высоких электронных, колебательных и вращательных уровней приводит к заметным ошибкам только при более высоких температурах.

Термодинамические функции  $\text{CO}^+$  публикуются впервые.

$\text{CO}_2$ . Термодинамические функции двуокиси углерода, вычисленные по уравнениям (II.241) и (II.242) для температур 293,15—6000° К, приведены в табл. 136 (II). Расчет значений  $\ln \Sigma$  и  $\ln \Sigma + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  был выполнен по методу Касселя на основании колебательных постоянных  $\text{CO}_2$ , принятых Вулли [4325] по данным Тейлора, Бенедикта и Стронга [3951] и неопубликованной работы Бенедикта, и вращательных постоянных  $\text{CO}_2$ , найденных Г. Герцбергом и Л. Герцберг [2030] (см. табл. 132). В табл. 138 приведены значения  $C_{\Phi}$  и  $C_S$ , по которым вычислялись составляющие поступательного движения и жесткого ротатора в термодинамических функциях углекислого газа, а также величины  $\theta_n$  для расчета составляющих гармонических осцилляторов.

Поправки на ангармоничность колебаний молекулы  $\text{CO}_2$ , ее центробежное растяжение и взаимодействие вращения и колебания в значениях  $\Phi_T^*$  (величины  $R \ln \Sigma$ ) вычислялись по методу Касселя [ $R \ln \alpha$  в уравнении (II.210)] для температур 298,15; 500; 700; 1000; 1500; 2000; 3000; 4000; 5000 и 6000° К. При этом для трех первых температур в суммах  $\sum \prod_{ijk} Y_{ijk}$  учитывались члены с  $i + j + k \leq 2$ ; для пяти следующих температур — с  $i + j + k \leq 4$ , а при 5000 и 6000° К — с  $i + j + k \leq 6$ . Для остальных температур значения  $R \ln \alpha$  были найдены квадратичным интерполированием.

Как отмечалось выше (см. стр. 454), в молекуле  $\text{CO}_2$  имеет место острый резонанс колебательных состояний  $v_1, v_2, v_3$  и  $v_1 - 1, v_2 + 2, v_3$ . Для учета влияния этого резонанса на вели-

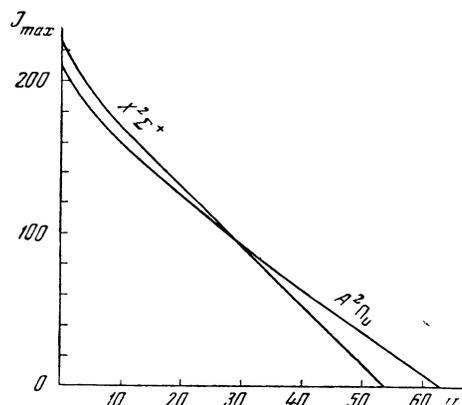


Рис. 18. Зависимость  $J_{\max}$  от  $v$  для электронных состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi$  молекулы  $\text{CO}^+$

чину  $\Phi_T^*$  было использовано приближенное соотношение, предложенное Вулли [4323], согласно которому <sup>1</sup>

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{2} \left( \frac{hc}{kT} W_0 \right)^2 e^{-2\theta_2/T} \cdot (1 - e^{-2\theta_2/T})^{-1} \cdot (1 - e^{-\theta_2/T})^{-2},$$

где  $Q$  — сумма по внутримолекулярным состояниям, вычисленная без учета резонанса,  $\Delta Q$  — поправка на резонанс в величине  $Q$ .

На основании найденных величин  $R \ln \alpha$  и  $\frac{\Delta Q}{Q}$  были вычислены поправки к значениям  $\Phi_T^*$  двуокиси углерода, вычисленным в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор:

$$R \ln \alpha' = R \ln \alpha + R \frac{\Delta Q}{Q}.$$

Соответствующие поправки к значениям  $S_T^\circ$  были получены численным дифференцированием величин  $R \ln \alpha'$  на основании обычных соотношений (см. [265]).

Погрешности в вычисленных таким образом значениях термодинамических функций  $\text{CO}_2$  при низких температурах определяются главным образом неточностью принятых в расчете молекулярных постоянных  $\text{CO}_2$ . При более высоких температурах начинают сказываться недостатки примененной методики расчета, в частности вычисления сумм по колебательным и вращательным квантовым числам в предположении, что верхние пределы равны бесконечности. Другим источником ошибок может быть учет резонанса Ферми по приближенной методике.

Для оценки точности вычисленных значений термодинамических функций  $\text{CO}_2$  они были вычислены по методу, предложенному Гордоном, на основании тех же значений постоянных, по которым был выполнен основной расчет (1), а также по более точным постоянным  $\text{CO}_2$ , найденным Куртуа (II) (см. стр. 455). Результаты обоих расчетов приведены в табл. 137, где с ними сопоставлены значения, приведенные в табл. 136 (II).

Таблица 137

Сравнение термодинамических функций  $\text{CO}_2$ , вычисленных по методам Гордона и Касселя и разным наборам молекулярных постоянных

| T, °K  | $\Phi_T^*$ , кал/моль·град |             |              | $S_T^\circ$ , кал/моль·град |             |              |
|--------|----------------------------|-------------|--------------|-----------------------------|-------------|--------------|
|        | Метод                      |             |              |                             |             |              |
|        | Касселя                    | Гордона (I) | Гордона (II) | Касселя                     | Гордона (I) | Гордона (II) |
| 298,15 | 43,562                     | 43,562      | 43,562       | 51,071                      | 51,067      | 51,066       |
| 1000   | 54,113                     | 54,110      | 54,110       | 64,333                      | 64,326      | 64,325       |
| 2000   | 61,845                     | 61,838      | 61,838       | 73,892                      | 73,872      | 73,874       |
| 3000   | 66,911                     | 66,890      | 66,900       | 79,838                      | 79,802      | 79,807       |
| 4000   | 70,705                     | 70,686      | 70,690       | 84,151                      | 84,098      | 84,107       |
| 5000   | 73,744                     | 73,716      | 73,719       | 87,545                      | 87,467      | 87,475       |
| 6000   | 76,283                     | 76,250      | 76,258       | 90,355                      | 90,253      | 90,270       |

Из табл. 137 видно, что неточность молекулярных постоянных  $\text{CO}_2$  приводит к ошибкам не более 0,01—0,02 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ . Сравнение величин, полученных при расчетах по разным методам, свидетельствует, что при  $T \leq 3000^\circ \text{K}$  погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  не превосходят 0,01—0,02 кал/моль·град. При более высоких температурах погрешности возрастают, но благодаря достаточной стабильности молекулы  $\text{CO}_2$  и большой величине ее частот колебаний, они, по-видимому, не превышают 0,15—0,20 кал/моль·град в значении  $\Phi_{6000}^*$ . Величина погрешностей в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$  составляет 0,005 и 0,03 кал/моль·град соответственно.

<sup>1</sup> Это соотношение является приближенным, так как при его выводе не учитывалась ангармоничность колебаний и принималось, что  $\nu_1 = 2\nu_2$ .

Термодинамические функции углекислого газа вычислялись многими авторами. Ссылки на расчеты, выполненные до 1940 г., могут быть найдены в статье Вильсона [4291]. Из этих работ следует отметить только расчет Касселя [2332], выполненный по постоянным, найденным Аделем и Деннисоном [490]. При температурах ниже  $1500^\circ\text{K}$  расчет был выполнен по методу, разработанному Касселем, но без учета взаимодействия вращения и колебания в молекуле  $\text{CO}_2$ , из-за отсутствия соответствующих постоянных. При более высоких температурах ( $1500 \leq T \leq 3500^\circ\text{K}$ ) в расчет были введены некоторые упрощения, характер которых в работе [2332] не указан. Данные Касселя были пересчитаны к современным значениям универсальных постоянных в работе Уагмана и др. [4122] и вошли в ряд справочных изданий [4384, 3507, 2142, 3680].

Из расчетов, выполненных в сороковых — пятидесятых годах, следует отметить работы Вулли [4325] ( $T \leq 5000^\circ\text{K}$ , метод Касселя) и Грэтча [1843] ( $T \leq 2777^\circ\text{K}$ , метод Касселя). Данные, полученные Вулли, были вычислены по постоянным, близким к принятым в настоящем Справочнике; они хорошо согласуются с приведенными в табл. 136 (II) (расхождения во всем интервале температур не превышают  $0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) и приводятся в справочнике [2076]. В то же время функции  $\text{CO}_2$ , вычисленные в работе Грэтча, отличаются от данных Вулли и величин, приведенных в табл. 136 (II) на  $0,04—0,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , несмотря на то, что расчеты были выполнены одинаковыми методами практически по одинаковым значениям молекулярных постоянных. Это позволяет предполагать, что в работе [1843] допущены какие-то систематические ошибки.

Анализ данных Грэтча, выполненный авторами Справочника при подготовке первого издания, показал, что в работе [1843] колебательные составляющие, по-видимому, вычислены по значениям постоянных  $\omega_n$  вместо постоянных  $\omega_n^\circ$ .

Как уже отмечалось выше, термодинамические функции двуокиси углерода, приводимые в ряде справочных изданий [3507, 2142, 3680] при  $T \leq 2000^\circ\text{K}$ , основаны на расчетах Касселя [3808] и Уагмана и др. [4122]. При более высоких температурах ( $2000 < T \leq 5000^\circ\text{K}$ ) [3507, 3680] и ( $2000 < T \leq 6000^\circ\text{K}$ ) [2142] в этих справочниках приводятся практически совпадающие величины, существенно (на  $0,1—0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) отличающиеся от рассчитанных в настоящем Справочнике и в работе [4325]. Эти значения, по-видимому, были получены в Бюро стандартов США в результате приближенного расчета и использованы Фиккеттом и Кауаном [1555, 1556] для экстраполяции функций  $\text{CO}_2$  до  $12\,000^\circ\text{K}$ .

Энтропия двуокиси углерода при  $298^\circ\text{K}$  определялась на основании калориметрических измерений рядом авторов. Келли [2364] рекомендует значение  $S_{298} = 51,11 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , найденное Джиоком и Иганом [1713а]. Это значение хорошо согласуется с вычисленным в настоящем Справочнике:  $S_{298,15}^\circ = 51,071 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [см. табл. 136 (II)].

**Сз.** Термодинамические функции трехатомного углерода, вычисленные по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор для температур  $293,15—6000^\circ\text{K}$ , приведены в табл. 133 (II). Расчеты были выполнены по постоянным, приведенным в табл. 131. В табл. 138 приведены значения  $C_\Phi$ ,  $C_S$  и  $\theta_n$ , принятые в расчетах.

Основная погрешность в вычисленных значениях функций  $C_S$  обусловлена отсутствием надежных данных о типе основного электронного состояния этой молекулы. Если принять, что основное состояние  $C_3$  квинтетное, что маловероятно, ошибки в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  составят примерно  $3,13 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Если же принять, что основное состояние  $C_3$  является состоянием  $^1\Sigma$  (см. стр. 453), то погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  из-за неточности выбранных значений молекулярных постоянных и приближенной методики расчета составят примерно  $0,3$ ,  $1,5$  и  $3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  соответственно.

Термодинамические функции  $C_3$  ранее вычислялись в работе Глоклера [1765] по постоянным, полученным в результате приближенных оценок (см. стр. 452), и со статистическим весом основного состояния этой молекулы, принятым равным 5. Расхождения между результатами расчета Глоклера и данными, приведенными в Справочнике, должны быть весьма значительны, но, поскольку Глоклер не приводит вычисленные им величины, сравнение невозможно.

Сталл и Зинке [3894] приводят значения термодинамических функций  $C_3$  для  $T \leq 3000^\circ \text{K}$ , вычисленные по постоянным, предложенным Глоклером. Рекомендуемые ими величины отличаются от приведенных в табл. 133 (II) на 3,7 — 4,8 кал/моль·град.

Таблица 138

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $C_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{FCO}$  и  $\text{FCO}$

| Вещество      | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C'_\Phi$           | $C'_S$               |
|---------------|------------|------------|------------|---------------------|----------------------|
|               | град       |            |            |                     |                      |
| $C_3$         | 1726,6     | 719,40 (2) | 2834,4     | 2,9871 <sup>a</sup> | 9,9426 <sup>a</sup>  |
| $\text{CO}_2$ | 1934,9     | 959,51 (2) | 3397,2     | 3,7680 <sup>a</sup> | 10,7235 <sup>a</sup> |
| $\text{HCO}$  | 2633,0     | 2212,9     | 4100,6     | 0,3646              | 8,3137               |
| $\text{FCO}$  | 2877,6     | 863,27     | 1726,5     | 5,8434              | 13,7925              |
| $\text{FCO}$  | 2733,7     | 503,58     | 1223,0     | 8,2504              | 16,1995              |

<sup>a</sup> Приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ .

Термодинамические функции  $C_3$  для ряда температур в области от 2000 до 4000° К были вычислены также в работе Питцера и Клементи [3256] на основании оцененных значений молекулярных постоянных (см. примечание на стр. 452). Авторы этой работы приняли, что молекула  $C_3$  имеет основное электронное состояние типа  $^1\Sigma$ . Результаты расчета Питцера и Клементи согласуются с данными табл. 133 (II) в пределах 0,4 — 0,7 кал/моль·град.

$C_3O_2$ . Термодинамические функции недокси углерода для температур 293,15 — 6000° К, приведенные в табл. 137(II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 133. В табл. 139 приведены значения величин  $C_\Phi$  и  $C_S$ , входящих в уравнения для расчета вращательно-поступательных составляющих в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , а также величин  $\theta_n$ , по которым вычислялись колебательные составляющие.

Таблица 139

Значения постоянных в расчетах термодинамических функций  $C_3O_2$ ,  $H_2CO$ ,  $F_2CO$ ,  $HFCO$ ,  $Cl_2CO$  и  $FCICO$

| Вещество | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ | $C'_\Phi$           | $C'_S$               |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------------|----------------------|
|          | град       |            |            |            |            |            |            |                     |                      |
| $C_3O_2$ | 3165       | 1197       | 3249       | 2266       | 832 (2)    | 790 (2)    | 285 (2)    | 8,4254 <sup>a</sup> | 15,3809 <sup>a</sup> |
| $H_2CO$  | 3980,3     | 2512,2     | 2159,1     | 4091,1     | 1794,8     | 1682,7     | —          | —1,0766             | 6,8725               |
| $F_2CO$  | 1388,4     | 2774,0     | 900,7      | 1797,0     | 840,25     | 1113,6     | —          | 7,3395              | 15,2882              |
| $HFCO$   | 4282       | 2639       | 1531       | 951        | 1934       | 1475       | —          | 5,2330              | 13,1821              |
| $Cl_2CO$ | 820,11     | 2628,7     | 410,055    | 1221,5     | 663,07     | 841,69     | —          | 11,0552             | 19,0043              |
| $FCICO$  | 1116,5     | 2687,7     | 720,83     | 1575,5     | 597,10     | 959,67     | —          | 10,6789             | 18,6280              |

<sup>a</sup> Приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ .

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций недокси углерода определяются главным образом невозможностью учета ангармоничности колебаний молекулы  $C_3O_2$ , а также отсутствием данных для ограничения числа колебательных и вращательных уровней. Последние должны быть значительны благодаря малой стабильности  $C_3O_2$ . Погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$  имеют величины порядка 0,15 и 3 кал/моль·град.

Термодинамические функции недоокиси углерода ранее вычислялись Томпсоном [3969] для температур до  $1000^\circ\text{К}$ . Расхождения между результатами расчетов равны  $0,05$ — $0,07$  *кал/моль·град*, но при  $600^\circ\text{К}$ , вероятно из-за случайной ошибки, достигают  $0,26$  *кал/моль·град*. Результаты расчетов Томпсона приведены в книге Цейзе [4384]. В работе Коба и др. [2449a] приводятся значения  $C_p^\circ$  и  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  для температур до  $1500^\circ\text{К}$ , вычисленные на основании тех же значений молекулярных постоянных, которые были приняты Томпсоном.

**НСО, FCO и CICO.** Термодинамические функции формула, оксифторида и оксихлорида углерода, вычисленные по уравнениям (II.243) и (II.244) для температур  $293,15$ — $6000^\circ\text{К}$ , приведены соответственно в табл. 142, 148 и 161 II тома Справочника. Расчет проводился в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по постоянным, принятым в предыдущем параграфе (табл. 134 и 135). В табл. 138 приведены значения  $C_\phi$  и  $C_S$  в уравнениях для расчета вращательно-поступательных составляющих  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , а также значения  $\theta_n$ , по которым вычислялись колебательные составляющие. Поскольку выше было принято, что основные состояния молекул рассматриваемых газов являются дублетными состояниями, в значения  $C_\phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Молекула НСО имеет возбужденное электронное состояние с низкой энергией возбуждения; составляющие этого состояния в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  вычислялись по соотношениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных и строения НСО в возбужденном и основном состояниях.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций формула обусловлены недостаточной точностью принятых значений основных частот НСО и тем, что расчет был выполнен в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор (около  $0,2$  и  $0,3$  *кал/моль·град* соответственно в значениях  $\Phi_{3000}^*$ ). При температурах выше  $3000$ — $4000^\circ\text{К}$  к этим ошибкам добавляются погрешности из-за приближенной методики учета возбужденного состояния  $^2A_1$ . Погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеют величины порядка  $0,03$ ,  $0,6$  и  $1,5$  *кал/моль·град* соответственно <sup>1</sup>.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций FCO и CICO при низких температурах определяются отсутствием надежных данных о структуре и вращательных постоянных указанных молекул. Соответствующие величины равны  $0,06$ — $0,09$  *кал/моль·град*. При более высоких температурах становятся существенными ошибки из-за отсутствия экспериментальных данных об основных частотах обеих молекул, а также из-за приближенного характера расчета и неучета возбужденных электронных состояний. Вероятные погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  составляют  $0,25$ ;  $1,2$  и  $2,5$  *кал/моль·град*.

Термодинамические функции НСО ранее вычислялись Рибо [3426] для температур ниже  $3500^\circ\text{К}$  и Эвингом, Томпсоном и Пиментелом [1517a] для температур до  $5000^\circ\text{К}$ . Расхождения между результатами расчета Рибо и данными Справочника изменяются от  $0,25$  до  $0,83$  *кал/моль·град* в интервале от  $298,15$  до  $3500^\circ\text{К}$ , однако из-за отсутствия указаний о значениях постоянных НСО, принятых в работе [3426], причина расхождений остается неясной. Термодинамические функции формула, вычисленные в работе [1517a], отличаются от приведенных в табл. 142 (II) на  $0,8$ — $1,3$  *кал/моль·град*. Эти расхождения имеют максимальное значение при  $T = 298,15^\circ\text{К}$  из-за того, что в работе [1517a] не была учтена мультиплетность вращательных уровней основного состояния НСО. С ростом температуры расхождения уменьшаются из-за частичной компенсации этой ошибки разницей в основных частотах, а затем вновь возрастают, так как в работе [1517a] не учтено возбужденное состояние НСО.

Расхождение между значениями термодинамических функций формула, оксифторида и оксихлорида углерода, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обус-

<sup>1</sup> Термодинамические функции формула, вычисленные по колебательным постоянным НСО, найденным в работе Эвинга, Томпсона и Пиментела (см. стр. 460), отличаются от приведенных в табл. 142 (II) на величины от  $0,01$  в  $\Phi_{298,15}^*$  до  $0,56$  *кал/моль·град* в  $S_{6000}^\circ$ .

ловлены некоторым уточнением постоянных НСО, FCO и ClCO, а также учетом возбужденного  ${}^2A_1$ -состояния НСО. Другие расчеты термодинамических функций FCO и ClCO в литературе неизвестны.

**H<sub>2</sub>CO.** Термодинамические функции формальдегида, приведенные в табл. 143 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по постоянным, принятым в предыдущем параграфе (см. табл. 134). В табл. 139 приведены значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также значения  $\theta_n$ , по которым вычислялись колебательные составляющие.

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций формальдегида определяются главным образом приближенным методом расчета, выбранным из-за отсутствия данных о постоянных ангармоничности колебаний и взаимодействия вращения и колебаний. Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  равны 0,02; 0,8 и 1,5 кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции формальдегида вычислялись в работах Томпсона [3970], Бича и Стивенсона [698] и Дворянина [14306]. Расчеты Томпсона [3970] и Дворянина [14306] выполнены по постоянным H<sub>2</sub>CO, близким к принятым в Справочнике, для температур до 1500 и 1200° К соответственно. Результаты этих расчетов согласуются в пределах 0,1 кал/моль·град с величинами, приведенными в табл. 143 (II). В книге Цейзе [4384] приводятся значения термодинамических функций H<sub>2</sub>CO, вычисленные Томпсоном. В работе Коба и Пеннингтона [2452a] приводятся значения  $C'_p$  и  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ , основанные на результатах расчета Матсена и Хампера, оставшегося неизвестным авторам Справочника.

Таблицы термодинамических функций формальдегида, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, отличаются на величины от 0,03 до 0,25 кал/моль·град из-за некоторого изменения физических постоянных и молекулярных постоянных H<sub>2</sub>CO, принятых в расчетах.

**F<sub>2</sub>CO, HFCO, Cl<sub>2</sub>CO и FCICO.** Термодинамические функции рассматриваемых газов, приведенные в табл. 149, 156, 162 и 169 II тома Справочника, были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) для температур от 293,15 до 6000° К в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании постоянных, принятых в табл. 134 и 135. В табл. 139 приводятся значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также значения  $\theta_n$ , по которым вычислялись колебательные составляющие.

Основные погрешности в значениях термодинамических функций F<sub>2</sub>CO, HFCO, Cl<sub>2</sub>CO и ClFCO обусловлены приближенным характером расчета. Ошибки в значении  $\Phi_{3000}^*$  из-за неучета ангармоничности колебаний F<sub>2</sub>CO, HFCO, Cl<sub>2</sub>CO и ClFCO имеют величины порядка 1,2; 1,0; 2,0 и 1,4 кал/моль·град соответственно. Благодаря низкой стабильности молекул рассматриваемых газов такой же порядок могут иметь ошибки из-за пренебрежения в расчетах необходимостью ограничения числа вращательных и колебательных уровней молекул. В связи с этим вероятные погрешности в значениях  $\Phi_{3000}^*$  для F<sub>2</sub>CO, HFCO, Cl<sub>2</sub>CO и ClFCO равны 1,5—2 кал/моль·град. При комнатной температуре погрешности в значениях термодинамических функций определяются только неточностью принятых в расчете молекулярных постоянных и имеют величины порядка 0,05—0,1 кал/моль·град.

В 1960 г. Джиок и Отт [1717a] провели тщательное измерение теплоемкости трех форм кристаллического Cl<sub>2</sub>CO и, используя данные по теплоемкости жидкого Cl<sub>2</sub>CO и теплоте испарения, полученные ранее в работе Джиока и Джонса [1715], нашли  $S_{298} = 67,81 \pm \pm 0,05$  кал/моль·град. Эта величина прекрасно согласуется с приведенной в табл. 162 (II) и равной 67,780 кал/моль·град. Келли [2364] рекомендует значение  $S_{298,15}^\circ = 67,50$  кал/моль·град, найденное Джиоком и Джонсом на основании измерения теплоемкости другой кристаллической формы Cl<sub>2</sub>CO, в которой при низких температурах сохраняется неупорядоченность ориентации молекул.

Термодинамические функции F<sub>2</sub>CO вычислялись ранее Кришнамачари [2487] до 1000° К и Ловеллом и др. [2662] до 1500° К. Оба расчета были выполнены по постоянным, совпадающим с принятыми в Справочнике. Расхождения величин, приведенных в табл. 149(II), с данными [2487] не превышают 0,01 кал/моль·град, в то же время расхождения с данными [2662] достигают при отдельных температурах 0,04 кал/моль·град, по-видимому, из-за слу-

чайных ошибок, допущенных в этой работе. Термодинамические функции  $\text{Cl}_2\text{CO}$  вычислялись в работах Бича и Стивенсона [698], Пертьерра [3224], а также Томпсона [3970] до  $1500^\circ\text{K}$ , Гордона и Голанда [1818] — до  $4000^\circ\text{K}$  и Джиока и Отта [1717а] — до  $500^\circ\text{K}$ . Все расчеты, за исключением выполненных в работе [1717а], были проведены по неверным значениям колебательных постоянных, из-за чего полученные в них данные отличаются от приведенных в настоящем Справочнике на  $0,7\text{—}1,6$  кал/моль·град. Данные [1717а] согласуются с приведенными в табл. 162 (II) в пределах  $0,04$  кал/моль·град. Это расхождение обусловлено тем, что в настоящем Справочнике для расчетов приняты вращательные постоянные молекулы  $\text{Cl}_2^{35}\text{CO}$ , а в работе [1717а] расчет выполнен по значениям моментов инерции, усредненным для природной изотопной смеси  $\text{Cl}_2\text{CO}$ .

Термодинамические функции  $\text{FCICO}$  ранее вычислялись в работе Ловелла, Стивенсона и Джонса [2662] практически по тем же значениям постоянных, которые приняты в настоящем Справочнике, для температур  $298,15\text{—}1500^\circ\text{K}$ . Результаты обоих расчетов согласуются в пределах  $0,08$  кал/моль·град.

Термодинамические функции  $\text{F}_2\text{CO}$  в первом и настоящем изданиях идентичны,  $\text{Cl}_2\text{CO}$  отличаются на  $0,7\text{—}1,6$  кал/моль·град из-за изменения колебательных постоянных. Термодинамические функции  $\text{HFCSO}$  впервые публикуются в литературе.

### § 59. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Как указано во введении к данной главе (см. стр. 437), в настоящем Справочнике приводится таблица термодинамических функций графита ( $293,15\text{—}5000^\circ\text{K}$ ) и жидкого углерода ( $5000\text{—}6000^\circ\text{K}$ ), а также алмаза в интервале  $293,15\text{—}1200^\circ\text{K}$ . Алмаз в рассматриваемом интервале температур является неравновесной кристаллической модификацией углерода, его термодинамические функции приводятся в табл. 142.

В табл. 140 приведены термодинамические величины, в том числе уравнения для теплоемкостей, принятые в Справочнике для расчета термодинамических функций графита, жидкого углерода и алмаза.

Таблица 140

Принятые значения термодинамических величин для графита, алмаза и жидкого углерода

| Вещество         | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ | $S_{298,15}^\circ$ | $C_{p298,15}^\circ$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^{\circ a}$ |                |                   | Интервал температуры<br>°K | $Tm$<br>°K | $\Delta Hm$<br>кал/г·атом |
|------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|--|----------------|-------------------|----------------------------|------------|---------------------------|
|                  | кал/г·атом                     | кал/г·атом·град    |                     | $a$  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ |                            |            |                           |
| Графит . . . . . | 234                            | 1,29               | 1,874               | 2,074  | 3,79           | 1,182             | 298,15—500                 | —          | —                         |
| » . . . . .      | —                              | —                  | —                   | 4,785  | 0,774          | 4,189             | 500—1500                   | —          | —                         |
| » . . . . .      | —                              | —                  | —                   | 5,758  | 0,25           | 8,403             | 1500—3000                  | —          | —                         |
| » . . . . .      | —                              | —                  | —                   | 5,52   | 0,30           | —                 | 3000—5000                  | 5000       | 35000                     |
| Жидкий углерод   | —                              | —                  | —                   | 7,0  | —              | —                 | 5000—6000                  | —          | —                         |
| Алмаз . . . . .  | 124                            | 0,566              | 1,41                | б—   | —              | —                 | 298,15—1200                | —          | —                         |

<sup>a</sup>  $C_p^\circ = a + bT - cT^{-2}$  (кал/г·атом·град).

<sup>б</sup> Табличные данные [3680].

**С (графит).** Сводка литературных данных по теплоемкости графита при низких температурах дана в табл. 141.

Как показали Де-Сорбо и Тайлер [1320, 1324], теплоемкость графита зависит от структуры и состояния образца. Так, теплоемкость цейлонского природного графита [1320] отличается от теплоемкости ачесоновского синтетического графита [1323] на 9% (при  $250^\circ\text{K}$ ), а значения  $S_{298,15}^\circ$  отличаются на 6,4% ( $1,29 \pm 0,01$  и  $1,372 \pm 0,005$  кал/г·атом·град). Эту разницу нельзя объяснить экспериментальными погрешностями, которые не превышают 1%, или небольшим различием в содержании золы (0,06 и 0,2% соответственно). По мнению Де-Сорбо

Сводка данных о результатах измерений теплоемкости различных образцов графита при низких температурах

| Авторы                    | Год  | Образец графита           | Число измерений | Интервал температуры, °К | $S_{298,15}^{\circ}$ | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ |
|---------------------------|------|---------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------|------------------------------------|
|                           |      |                           |                 |                          | кал/г-атом·град      | кал/г-атом                         |
| Нернст [3042] . . . . .   | 1911 | Ачесоновский              | 6               | 28—87,5                  | $1,36 \pm 0,02$      | $252 \pm 3$                        |
| Джейкобс, Паркс [2198]    | 1934 | Ачесоновский              | 30              | 93—294                   | —                    | —                                  |
| Де-Сорбо, Тайлер [1323]   | 1953 | Ачесоновский <sup>а</sup> | 73              | 13—300                   | $1,372 \pm 0,005$    | $251 \pm 2$                        |
| Бергенлид и др. [754] .   | 1954 | —                         | 78              | 1,5—90                   | —                    | —                                  |
| Кисом, Перлман [2343] .   | 1955 | Искусственный             | 68              | 1—20                     | —                    | —                                  |
| Де-Сорбо [1321] . . . . . | 1955 | Ачесоновский              | 61              | 1,5—20                   | —                    | —                                  |
| Де-Сорбо [1320] . . . . . | 1955 | Цейлонский <sup>б</sup>   | 67              | 17—300                   | $1,29 \pm 0,01$      | $234 \pm 4$                        |
| Де-Сорбо, Тайлер [1324]   | 1957 | Ачесоновский, облученный  | 72              | 13—304                   | $1,492 \pm 0,009$    | 268                                |
| Де-Сорбо, Николс [1322]   | 1958 | Канадский, природный      | 144             | 1,3—20                   | —                    | —                                  |
| » » »                     | 1958 | Графит из кокса           | 67              | 1,3—20                   | —                    | —                                  |
| » » »                     | 1958 | Графит из ламповой сажи   | 96              | 1,3—20                   | —                    | —                                  |

<sup>а</sup> Средние размеры кристаллов графита 230 Å.

<sup>б</sup> Средние размеры кристаллов графита больше 400 Å.

[1320], расхождения вызваны различными средними размерами кристаллических частиц цейлонского и ачесоновского графитов (400 и 230 Å)<sup>1</sup>, а также тем, что образец ачесоновского искусственного графита содержал примесь аморфного углерода<sup>2</sup>. Поскольку при термодинамических расчетах необходимы данные, полученные в условиях, наиболее близких к равновесным, в Справочнике принимаются данные, полученные Де-Сорбо [1320] для цейлонского природного графита:  $S_{298,15}^{\circ} = 1,29 \pm 0,01$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 234 \pm \pm 4$  кал/г-атом<sup>3</sup>.

В 1958 г. Де-Сорбо и Николс [1322] провели тщательные измерения теплоемкости трех образцов графита в интервале 1,3—20° К. Для образца канадского природного графита авторами [1322] были получены еще более низкие значения теплоемкости, чем найденные в работе [1320] для цейлонского графита, а также значения, найденные в работах [754, 2343]. Расчет энтропии при 16° К по данным [1322] приводит к величине  $S_{16}^{\circ} = 0,0040$  кал/г-атом·град, в то время как в работе [1320] при определении  $S_{298,15}^{\circ}$  использовалось более высокое значение  $S_{16}^{\circ} = 0,0062$  кал/г-атом·град. Ввиду того, что абсолютные величины энтропии графита при этих температурах пренебрежимо малы по сравнению с величиной  $S_{298,15}^{\circ}$ , поправка к значению, найденному в работе [1320], не вводилась. Однако погрешности значений  $S_{298,15}^{\circ}$  и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ , принятых по данным [1320], следует увеличить до  $\pm 0,05$  кал/г-атом·град и  $\pm 20$  кал/г-атом соответственно.

Измерения энтальпии графита при температурах выше 298,15°К проводились рядом исследователей (см. [2363]). Келли [2363] на основании этих данных предлагает одно уравне-

<sup>1</sup> О влиянии размеров частиц графита на их теплоемкость при низких температурах см. также работу Комацу [2462а].

<sup>2</sup> Продолжительное облучение (в течение 8 месяцев) ачесоновского графита вызывает нарушение его кристаллической решетки (смещение атомов углерода в межслойное пространство) и возрастание теплоемкости и энтропии графита ( $S_{298,15}^{\circ} = 1,492 \pm 0,009$  кал/г-атом·град [1324]).

<sup>3</sup> При расчете величины  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$  Де-Сорбо [1320] допустил арифметическую ошибку (при 250—275° К) и получил значение  $230 \pm 4$  кал/г-атом.

ние для теплоемкости графита в широком интервале температур (298—2300° К). Экстраполяция значений теплоемкости при помощи этого уравнения для более высоких температур приводит к неправдоподобно большим значениям теплоемкости.

Для расчета термодинамических функций графита в настоящем Справочнике приняты значения теплоемкости, приведенные в справочнике Россини и др. [3507]. До 1500° К эти значения совпадают с полученными в работе [4122] в результате анализа экспериментальных данных. При составлении уравнений для теплоемкости графита интервал температур от 298,15 до 4000° К был разбит на четыре части (298,15—500; 500—1500, 1500—3000 и выше 3000° К), причем в качестве опорных точек были выбраны значения теплоемкости при 400, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 и 4000° К, рекомендованные в справочнике [3507], а также значение  $C_{p,298,15}^{\circ} = 1,874 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ , найденное Де-Сорбо [1320]. Для трех первых интервалов температур на основании указанных значений теплоемкости были выведены трехчленные уравнения типа Майера—Келли [2745] ( $C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2}$ ), а для четвертого интервала — линейное уравнение (см. табл. 140) <sup>1</sup>.

Имеющиеся в литературе данные по температуре плавления графита противоречивы. Ряд экспериментальных исследований, проведенных в середине двадцатых годов <sup>2</sup>, по определению температуры плавления углерода в кратере вольтовой дуги, приводит к значениям от 3760 до 3900° К (3800 ± 100° К [1524, 3570]; 3900° К [1927]; 3760 ± 65° К [525]; 3845° К [3571]). Бассе [674] нашел, что тройная точка графита лежит приблизительно при 4000° К и давлении 100 *атм*. Однако Штейнле [3844] показал, что во всех этих исследованиях температура плавления графита не достигалась. Как отмечает Бруэр [915], измерения температуры графита при помощи оптического пирометра затруднены конденсацией паров углерода, давление которых при температурах порядка 4000° К и выше достигает значительной величины. Учитывая, что, согласно данным Бассе [674] и Штейнле [3844], тройная точка графита лежит при давлении выше 100 *атм*, Бруэр на основании измерений давления насыщенных паров графита [921] приходит к выводу, что температура плавления графита превышает 5000° К <sup>3</sup>.

Таким образом, перечисленные выше данные <sup>4</sup> не вполне достоверны и не позволяют провести выбор надежного значения температуры плавления графита. Рекомендованное в справочнике Быховского и Россини [813] значение 3873° К безусловно слишком низкое. Величина 4700° С, принятая Кубашевским и Эвансом [267], основана, по-видимому, на рекомендации Бруэра [915]. В настоящем Справочнике для расчета термодинамических функций графита при высоких температурах температура плавления графита принята в соответствии с рекомендациями [267, 915] равной 5000° К <sup>5</sup>. Погрешность этой величины составляет несколько сот градусов. Значение 5000° К для тройной точки графита было использовано Юди и Боулджером [4031] при построении диаграммы состояния графита (см. [479а], стр. 110) <sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Рейзор и Маккиллленд применили импульсный метод измерения теплоемкости [3401б] для определения теплоемкости четырех образцов графита в интервале 1200—3900° К. Результаты измерений исследованных образцов в пределах погрешности измерений (±5% [3401а]) согласуются между собой, а также со значениями теплоемкости, принятыми в настоящем Справочнике (до 3500° К). В интервале 3500—3900° К Рейзор и Маккиллленд [3401а] обнаружили аномально быстрое возрастание теплоемкости графита (от  $C_p^{\circ}{}_{3500} = 6,6$  до  $C_p^{\circ}{}_{3900} = 12,0 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ ). Это возрастание теплоемкости, по мнению авторов [3401а], кажущееся и вызвано заметной сублимацией графита выше 3500° К.

<sup>2</sup> Ссылки на более ранние работы по определению температуры плавления графита имеются в справочниках [813, 98].

<sup>3</sup> При 5000° К парциальные давления  $C$ ,  $C_2$  и  $C_3$  над графитом по данным, принятым в настоящем Справочнике, составляют 4,50, 11,25 и 13,00 *атм* соответственно, а их сумма равна примерно 29 *атм*. Оценить величину парциальных давлений  $C_4$  и  $C_5$  при этой температуре затруднительно. Согласно масс-спектрометрическим данным [1405], при 4100° К сумма парциальных давлений  $C_5$  и  $C_4$  составляет приблизительно 10% от суммы парциальных давлений  $C$ ,  $C_2$  и  $C_3$ .

<sup>4</sup> В 1952 г. Эйлер [1506] рассмотрел данные по теплопроводности графитовых электродов в интервале 3150—4000° К и отметил резкое понижение теплопроводности выше 3700° К. Автор [1506] полагает возможным существование в этой области фазового перехода графита (плавления или полиморфного превращения).

<sup>5</sup> Фиккетт и Кауан [1556] вычислили термодинамические функции графита до 12 000° К без учета температуры и теплоты его плавления.

<sup>6</sup> Согласно данным японских исследователей, опубликованным в 1960 г. [3099а], уголь плавится при 4020 ± 50° К в атмосфере аргона при давлении около 100 *атм*. Полученные авторами [3099а] шарики плавленого угля имели параметры решетки, равные параметрам решетки природного графита.

Какие-либо экспериментальные данные по теплоте плавления графита отсутствуют. Значения теплоты плавления 11 и 10 *ккал/г-атом*, вычисленные соответственно Рышкевичем [3570, 3571] и Фаянсом [1522] по разности наклона кривых давления паров твердого и жидкого углерода, недостоверны. Оценка величины энтропии и теплоты плавления углерода может быть сделана на основании величин энтропий плавления элементов IV (основной) группы Периодической системы. Шейл [3616] оценил таким образом энтропию плавления углерода в 6,7 *ккал/г-атом·град*. Учитывая более надежные величины энтропии плавления кремния и германия, найденные в последнее время, в настоящем Справочнике принято значение  $\Delta S_m = 7 \pm 1$  *ккал/г-атом·град*, которому соответствует теплота плавления графита  $\Delta H_{m_{5000}} = 35 \pm 10$  *ккал/г-атом*<sup>1</sup>. Теплоемкость расплавленного углерода выше 5000° К оценена равной 7,0 *ккал/г-атом·град*.

**С (алмаз).** Келли [2364] на основании измерений теплоемкости алмаза в интервале 70—288° К, проведенных Питцером [3253а], рекомендовал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 0,585 \pm \pm 0,005$  *ккал/г-атом·град*. Экстраполяция теплоемкости ниже 70° К приводит к значению  $S_{70}^{\circ} = 0,008$  *ккал/г-атом·град*.

Выполненные Берманом и Поултером [7586] измерения изменения энтальпии алмаза  $H_{90}^{\circ} - H_4^{\circ}$  и  $H_{291}^{\circ} - H_{90}^{\circ}$  показали, что результаты, полученные Питцером для низких температур, являются завышенными. Де-Сорбо [1318в] провел исследования теплоемкости алмаза в интервале 17,4—300° К и вычислил значение  $S_{298,15}^{\circ} = 0,568 \pm 0,005$  *ккал/г-атом·град*. Доноуэ и Моррисон [1318б] и Берк и Фридберг [1024а] провели недавно тщательные измерения теплоемкости алмаза в интервалах 12,8—277° и 11—200° К соответственно и уточнили значение энтропии алмаза при 100° К ( $S_{100}^{\circ} = 0,017$  вместо  $S_{100}^{\circ} = 0,019$  *ккал/г-атом·град* по данным Де-Сорбо). В Справочнике принимаются значения  $S_{298,15}^{\circ} = 0,566 \pm \pm 0,005$  *ккал/г-атом·град* и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 124 \pm 1$  *ккал/г-атом*, полученные по данным [758б, 1318б, 1318в, 1024а].

Наиболее тщательные измерения энтальпии алмаза при высоких температурах (272—1180° К) проведены Магнусом и Ходлером [2734а]. На основании этих данных в Бюро стандартов США была вычислена таблица термодинамических функций алмаза до 1200° К, которая принимается в Справочнике с учетом изменения величин  $S_{298,15}^{\circ}$  и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ .

Вычисленные термодинамические функции графита и жидкого углерода приведены в табл. 129 (II). Термодинамические функции алмаза до 1200° К приведены в табл. 142.

Таблица 142

Термодинамические функции алмаза в интервале температур 293,15—1200° К

| T<br>°К | C <sub>p</sub> <sup>o</sup> | Φ <sub>T</sub> <sup>*</sup> | ккал/г-атом·град |                             |     | ккал/г-атом   |     |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|-----|---|-----|
|         |                             |                             | Δ                | S <sub>T</sub> <sup>o</sup> | Δ   | H <sub>T</sub> <sup>o</sup> - H <sub>0</sub> <sup>o</sup> | Δ   |
| 293,15  | 1,41                        | 0,139                       |                  | 0,542                       |     | 118   |     |
| 298,15  | 1,46                        | 0,147                       |                  | 0,566                       |     | 125   |     |
| 400     | 2,38                        | 0,320                       |                  | 1,123                       | 610 | 321   |     |
| 500     | 3,14                        | 0,539                       | 219              | 1,733                       | 640 | 597   | 276 |
| 600     | 3,79                        | 0,798                       | 259              | 2,373                       | 640 | 945   | 348 |
| 700     | 4,29                        | 1,067                       | 269              | 3,003                       | 630 | 1355  | 410 |
| 800     | 4,66                        | 1,347                       | 280              | 3,603                       | 600 | 1805  | 450 |
| 900     | 4,90                        | 1,626                       | 279              | 4,163                       | 560 | 2283  | 478 |
| 1000    | 5,03                        | 1,906                       | 280              | 4,683                       | 520 | 2777  | 494 |
| 1100    | 5,10                        | 2,186                       | 280              | 5,173                       | 490 | 3286  | 509 |
| 1200    | 5,16                        | 2,445                       | 259              | 5,613                       | 440 | 3801  | 515 |

<sup>1</sup> Кубашевский и Эванс [2494] оценили  $\Delta H_{m_{5000}} = 33$  *ккал/г-атом* или  $\Delta S_m = 6,6$  *ккал/г-атом·град*

Погрешности значений  $\Phi_T^*$  графита и алмаза  
(в кал/г-атом-град)

| $T, ^\circ\text{K}$ | 298        | 1000       | 1500       | 2000       | 3000      | 4000      | 5000      |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Графит              | $\pm 0,05$ | $\pm 0,07$ | $\pm 0,10$ | $\pm 0,15$ | $\pm 0,2$ | $\pm 0,3$ | $\pm 1,0$ |
| Алмаз               | $\pm 0,01$ | $\pm 0,05$ | —          | —          | —         | —         | —         |

В табл. 143 приведены результаты оценки погрешностей значений  $\Phi_T^*$  графита и алмаза. При оценке точности термодинамических функций графита учитывалась указанная выше зависимость теплоемкости графита от его структуры. Резкое возрастание погрешности выше  $4000^\circ\text{K}$  обусловлено главным образом отсутствием надежных данных по температуре и теплоте плавления графита.

### § 60. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием углерода является С (графит).

**С (алмаз).** Прозен, Джессуп и Россини [3334] на основании измерений Джессупа [2243] вычислили теплоту сгорания алмаза до двуокиси углерода  $\Delta H_{298,16} = -94505,1 \pm 22,9$  кал/г-атом. Пересчет этой величины с учетом принятого атомного веса углерода приводит к значению  $\Delta H_{298,16} = -94507 \pm 23$  кал/г-атом. Используя это значение и значение теплоты сгорания графита (см. раздел по теплоте образования  $\text{CO}_2$ ), была вычислена теплота образования алмаза из графита:

$$\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{С, алмаз}) = 0,453 \pm 0,025 \text{ ккал/г-атом,}$$

принятая в настоящем Справочнике.

**С (газ).** Теплота сублимации углерода (графита) может быть определена на основании измерений давления паров углерода или энергии диссоциации окиси углерода, так как эти величины связаны простым термохимическим уравнением

$$\Delta H_{s_0}(\text{С, графит}) = D_0(\text{CO}) - 86205 \text{ кал/г-атом.} \quad (\text{XVI.1})$$

Результаты многочисленных исследований, выполненных различными методами, длительное время приводили к противоречивым значениям теплоты сублимации углерода. Эти работы были подробно рассмотрены и обсуждены в обзорах Гейдона [141, 1668], Спрингалла [3829], Лонга [2642], Глоклера [1763], Гольдфингера и Валбрука [1793], Коттрелла [255], Керна [2372], Бруэра и Серси [932], Сиона и Шварца [3677] и др. Поэтому ниже рассматриваются лишь наиболее важные исследования и работы последних лет, не включенные в упомянутые обзоры.

Значение энергии диссоциации  $\text{CO}$  может быть получено на основании изучения преддиссоциации в спектре  $\text{CO}$ , а также исследований диссоциации  $\text{CO}$  под действием электронного удара. Как отмечалось выше (стр. 449—450), в  $B^1\Sigma^+$ - и  $b^3\Sigma^-$ -состояниях молекулы  $\text{CO}$  при  $v = 0$  и  $v = 1$  имеет место обрыв вращательных уровней вследствие преддиссоциации. В результате исследования системы полос  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  в спектрах изотопных молекул  $\text{C}^{12}\text{O}$  и  $\text{C}^{13}\text{O}$  Дуглас и Мёллер [1378] определили точное положение диссоциационного предела, с которым связано отталкивательное состояние, вызывающее эти преддиссоциации. Они нашли, что диссоциационный предел расположен на  $89\,595 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  выше нижнего уровня ( $v = 0, J = 0$ ) основного электронного состояния  $\text{CO}^1$ . Поскольку экстраполяция коле-

<sup>1</sup> До исследования системы полос  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  в спектре  $\text{C}^{13}\text{O}$  точное определение энергии диссоциационного предела было невозможно, так как преддиссоциация наблюдалась только на двух уровнях  $B^1\Sigma^+$ - и  $b^3\Sigma^-$ -состояний, в то время как для расчета необходимы соответствующие данные для трех колебательных уровней. На основании оценки по преддиссоциации на уровнях  $v = 0$  и  $v = 1$  энергия диссоциационного предела принята равной  $89620 \pm 50 \text{ см}^{-1}$  (см. [1668]).

бательных уровней основного состояния приводит к выводу, что они должны сходиться в области  $90\,000\text{ см}^{-1}$  или выше, естественно принять, что энергия диссоциации молекулы CO равна  $89\,595 \pm 30\text{ см}^{-1}$ . Однако в ряде работ (см. [255, 151]) принималось, что диссоциационный предел CO в области  $89\,600\text{ см}^{-1}$  коррелирует с возбужденными состояниями атомов кислорода или углерода [например,  $O(^3P) + C(^1D)$  или  $O(^1D) + C(^3P)$ ], и, следовательно, энергия диссоциации имеет существенно более низкое значение:  $79\,401\text{ см}^{-1}$  (9,85 эв) или  $73\,727\text{ см}^{-1}$  (9,14 эв) соответственно. Эти предположения находили подтверждения в данных Геро [1689] и Шмида и Геро [3638] о преддиссоциации на некоторых колебательных уровнях состояния  $A^1\Pi$  в области 9,1—9,7 эв. Однако в работах Дугласа и Мёллера [1378] и Танака и др. [3935] было однозначно показано, что преддиссоциация в состоянии  $A^1\Pi$  отсутствует.

Таким образом, анализ спектров CO свидетельствует, что отсутствуют какие-либо экспериментальные данные, позволяющие предполагать существование диссоциационного предела молекулы CO с энергией ниже  $89\,595 \pm 30\text{ см}^{-1}$ . Более того, результаты исследований системы полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  (см. стр. 449) приводят к выводу, что уровни колебательной энергии состояния  $A^1\Pi$  сходятся в области около  $90\,000\text{ см}^{-1}$ . По-видимому, в этой же области должны сходиться уровни состояний  $a'^3\Sigma$  и  $d^3\Pi$ , а возможно, и состояния  $e^3\Sigma^-$ . Поскольку основные состояния атомов кислорода и углерода должны коррелировать с рядом электронных состояний молекулы CO, в том числе с состояниями  $^1\Pi$ ,  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Sigma^-$  и  $^3\Pi$ , следует предполагать, что состояния  $A^1\Pi$ ,  $a'^3\Sigma$  и  $d^3\Pi$  имеют один общий диссоциационный предел, тот же самый, с которым связано отталкивательное состояние, вызывающее преддиссоциацию в  $B^1\Sigma^+$ - и  $b^3\Sigma^-$ -состояниях, и который является диссоциационным пределом состояния  $X^1\Sigma^+$ . В то же время предположение о том, что диссоциационный предел этих состояний, имеющий энергию около  $89\,600\text{ см}^{-1}$ , может соответствовать одному из возбужденных состояний атомов O или C, требует нарушения правила непересечения потенциальных кривых, так как в этом случае молекула CO должна была бы иметь ряд других  $^1\Pi$ -,  $^3\Sigma^-$  и  $^3\Pi$ -состояний с диссоциационным пределом в области  $73\,000$  или  $79\,000\text{ см}^{-1}$ . Детальное исследование состояния  $A^1\Pi$  [3935] показывает, что отсутствуют какие-либо данные, позволяющие предполагать пересечение потенциальной кривой этого состояния с кривой другого  $^1\Pi$ -состояния или возмущение колебательных уровней  $A^1\Pi$ -состояния. Таким образом, экстраполяция колебательных уровней ряда возбужденных состояний также подтверждает значение  $D_0(\text{CO}) = 89\,595\text{ см}^{-1}$ .

Серьезным аргументом в пользу значения энергии диссоциации CO, меньшего  $89\,595\text{ см}^{-1}$  (11,11 эв), одно время были данные, полученные при исследованиях методом электронного удара [1928, 1929, 1557, 2702, 903]. В этих работах для энергии диссоциации CO были найдены значения около 9,85 эв, т. е. величины, согласующиеся с предположением, что диссоциационному пределу  $89\,595\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $C(^1D) + O(^3P)$ . Однако Хагструм [1930] показал, что если учесть более точное значение сродства к электрону атома кислорода (см. стр. 181), то данные, полученные методом электронного удара, приводят к значению  $D_0(\text{CO}) \approx 11,11\text{ эв}$ . Последующие исследования диссоциации CO методом электронного удара [885, 2518, 2956] подтвердили это значение  $D_0(\text{CO})$ .

Давление паров графита измеряли эффузионным методом Бруэр, Джиллес и Дженкинс [921], Бруэр и Мэстик [924], Симпсон, Торн и Уинслоу [3985, 3742] и особенно тщательно Духард, Гольдфингер и Валбрук [1356, 1357]. Было установлено, что давление пара в эффузионном сосуде зависит от отношения площади отверстия к площади внутренней поверхности сосуда. При соотношениях 1 : 250 и 1 : 600, как это было в работе Бруэра и др. [921], измеренные давления паров оказались в хорошем соответствии с теплотой сублимации углерода около  $170\text{ ккал/г-атом}$ , что соответствует  $D_0(\text{CO}) \approx 11,11\text{ эв}$ . Духард, Гольдфингер и Валбрук [1356, 1357] провели исследования в более широком интервале отношения площади отверстия к внутренней поверхности (от 1 : 100 до 1 : 23 400) и нашли, что при уменьшении размеров отверстия давление паров в эффузионном сосуде увеличивается. Они объяснили полученную зависимость давления пара от размеров отверстия тем, что у углерода мал коэффициент испарения (порядка  $10^{-3}$ ), и рекомендовали для теплоты сублимации паров одноатомного углерода значение  $\Delta H_0 = 141,7\text{ ккал/г-атом}$  ( $D_0(\text{CO}) \approx 9,8\text{ эв}$ ), полученное при самых малых отверстиях. Однако ряд авторов [932, 916, 923] указывает, что отмеченная в работах [1356, 1357] зависимость может быть объяснена слож-

ным составом паров углерода, в частности предполагаемым (см. [1113]) существованием в парах отрицательных ионов  $C^-$  и молекул  $C_5$  с низкими коэффициентами испарения<sup>1</sup>. Эти продукты испарения могут иметь существенное значение при высоких температурах и малых относительных отверстиях эффузионной ячейки.

Необходимо также отметить, что весьма низкое значение коэффициента испарения углерода, принимаемое Духардом, Гольдфингером и Валбруком, вызывает серьезные возражения [1112, 916, 923]. Хок, Блэкберн, Дингледы и Джонстон [2088] при исследовании испарения с поверхности графита и карбидов вольфрама и тантала установили, что коэффициент испарения углерода лежит в интервале 0,1—1,0, а Торн и Уинслоу [3985], основываясь на результатах сравнения скорости эффузии и испарения с поверхности углерода, нашли значение 0,15.

Весьма важным вопросом, возникающим при исследовании давления паров углерода, является состав паров.

В работах Хонига [2117] и особенно Чупки, Инграма и их сотрудников [1109, 1110, 1111, 1112, 1113 и 1405] было показано, что в парах углерода содержатся молекулы  $C$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ <sup>2</sup>. Сложный состав паров углерода значительно затрудняет обработку данных, полученных эффузионным методом и методом испарения с поверхности. В таких условиях особую ценность приобретают масс-спектрометрические методы, позволяющие измерять относительные концентрации и теплоты сублимации каждого из компонентов, входящих в состав пара. В работах Чупки и Инграма [1109, 1110] и Хонига [2117] этим методом был исследован состав паров и определена теплота сублимации при испарении с поверхности графита. По зависимости интенсивности тока ионов  $C^+$  от температуры были найдены значения энергии активации испарения углерода, при помощи которых можно установить границу возможных значений теплоты сублимации углерода:  $\Delta H_0 \leq 180$  ккал/г-атом. Особенно большую ценность представляют выполненные Чупкой и Инграмом [1111, 1112, 1113] масс-спектрометрические исследования паров, истекающих из эффузионной ячейки. В результате этих исследований были получены значения теплот сублимации одноатомного углерода,  $C_2$  и  $C_3$ , равные соответственно 170,4 ккал/г-атом,  $197 \pm 4$  и  $200 \pm 10$  ккал/моль.

Таким образом, исследования преддиссоциации в  $B^1\Sigma^+$ - и  $b^3\Sigma^+$ -состояниях, последние данные, полученные методом электронного удара, измерения давлений паров углерода, а также результаты измерений некоторых других величин, связанных со значением  $D_0$  (CO), например  $D_0$  (CO<sup>+</sup>) и  $D_0$  (CN) (см. [141, 1668]), не оставляют сомнения в том, что продуктами диссоциации, соответствующей диссоциационному пределу при  $89\,595 \pm 30$  см<sup>-1</sup>, являются  $O(^3P) + C(^3P)$ , и, следовательно, энергия диссоциации CO имеет наибольшее из ряда предлагавшихся значений<sup>3</sup>. К такому же выводу приводят исследования ударных волн в окиси углерода [3997, 2447a] и детонации в смесях ацетилен с кислородом [2422]. Поскольку неизвестно, каким компонентам <sup>3</sup>P-состояний атомов кислорода и углерода (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> или <sup>3</sup>P<sub>2</sub>) соответствует диссоциационный предел с энергией 89 595 см<sup>-1</sup>, энергия диссоциации CO может иметь величину от 89 300 см<sup>-1</sup> (255,332 ккал/моль) до 89 620 см<sup>-1</sup> (256,247 ккал/моль). Хотя трудно получить убедительные доводы в пользу того, что диссоциационный предел CO может быть связан не с основными компонентами <sup>3</sup>P-термов

<sup>1</sup> Дроварт, Бернс, Де-Мария и Инграм [1405] провели масс-спектрометрическое исследование испарения из эффузионных камер с относительным отверстием, меньшим  $10^{-5}$  (в более ранних работах [1113, 1111] относительные отверстия были равны примерно  $10^{-3}$ ). Оказалось, что отношения ионных токов  $C_4^+$  и  $C_5^+$  к ионному току  $C^+$  остались приблизительно такими же, как и в работах [1111, 1112, 1113]. Это свидетельствует, что коэффициенты испарения  $C_4$  и  $C_5$  близки к единице.

<sup>2</sup> Питцер и Клементи [3256] вычислили значения термодинамических свойств молекул углерода от  $C_4$  до  $C_{13}$ . Авторы [3256] пришли к выводу, что с ростом температуры относительные концентрации более тяжелых молекул ( $C_5$ ,  $C_7$  и т. д.) в насыщенных парах углерода должны увеличиваться. Однако экспериментальные измерения [1405], проведенные в равновесных условиях (относительное отверстие эффузионной камеры менее  $10^{-5}$ ), показали, что при температурах до 2700° К в парах углерода не образуются в заметных количествах молекулы, более тяжелые, чем  $C_5$ .

<sup>3</sup> Следует отметить, что единственным фактом, не получившим объяснения при этой интерпретации спектров CO, является преддиссоциация в состоянии  $C^1\Sigma^+$  в области 93 000 см<sup>-1</sup>. Однако в связи с тем, что эта преддиссоциация наблюдалась только на одном уровне ( $v = 0$ ) и мало изучена, можно предполагать, что новые исследования покажут, что она не противоречит принятому значению  $D_0$ (CO).

$O(^3P_2) + C(^3P_0)$ , в Справочнике принимается в соответствии с рекомендацией Бруэра и Серси [932] среднее значение

$$D_0(CO) = 89\,460 \pm 160 \text{ см}^{-1} = 255,79 \pm 0,43 \text{ ккал/моль},$$

которому, согласно (XVI.1), соответствует значение теплоты сублимации графита

$$\Delta H_{s_0}(C, \text{графит}) = \Delta H^\circ f_0(C, \text{газ}) = 169,585 \pm 0,430 \text{ ккал/г-атом}.$$

$C^+$  (газ). Потенциал ионизации атома углерода, согласно Мур [2941], равен

$$I(C) = 90878,3 \text{ см}^{-1} = 259,845 \text{ ккал/г-атом}.$$

Погрешность этой величины не превышает 1 ккал/г-атом. Принятому значению потенциала ионизации соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(C^+, \text{газ}) = 429,43 \pm 0,43 \text{ ккал/г-атом}.$$

$C_2$  (газ). Оценка энергии диссоциации молекулы  $C_2$  на основании экстраполяции ее колебательных уровней приводит к весьма противоречивым и неточным значениям. Линейной экстраполяцией уровней  $X^1\Sigma^+$ -состояния соответствует значение 7 эв или примерно 160 ккал/моль. Филлипс [3234] в результате графической экстраполяции уровней  $d^3\Pi_g$ -состояния получил два значения  $D_0(C_2)$ : 5,3 и 4,04 эв, в зависимости от того, диссоциирует ли  $C_2$  в состоянии  $^3\Pi$  на атомы  $C(^3P) + C(^3P)$  или  $C(^3P) + C(^1D)$ .

Герцберг [151, 2020] на основании аномальной интенсивности группы полос с  $v' = 6$  системы  $^3\Pi_g - ^3\Pi_u$  принимает, что энергия диссоциации  $C_2$  близка к энергии уровня  $v' = 6$  состояния  $^3\Pi_g$  (около 3,6 эв), однако эта величина противоречит другим экспериментальным данным.

Бруэр, Джиллес и Дженкинс [921] исследовали зависимость интенсивности полос Свана в спектре  $C_2$  от температуры печи Кинга и нашли значение  $\Delta H^\circ f_0(C_2, \text{газ}) = 233,1 \pm 7,0$  ккал/моль, чему соответствует  $D_0(C_2) \approx 107$  ккал/моль (4,7 эв). Эта величина, по-видимому, ошибочна, на что указывает один из авторов этой работы (см. [1110, 255]).

Чупка, Инграм и др. [1109, 1110, 1111, 1112, 1113] в результате масс-спектрометрического исследования состава паров углерода по зависимости ионного тока  $C_2^+$  от температуры нашли для теплоты образования  $C_2$  значение  $197 \pm 15$  ккал/моль. В работе [1405] Дроварт, Бернс, Де-Мария и Инграм использовали эффузионные камеры с отверстиями значительно меньшего размера по сравнению с предыдущими работами ( $10^{-5}$  вместо  $10^{-3}$ ). В этой работе по зависимости ионного тока  $C_2^+$  от температуры было найдено значение  $\Delta H^\circ f_0(C_2, \text{газ}) = 194,1 \pm 1,7$  ккал/моль<sup>1</sup>. Кроме того, авторы работы [1405], используя измеренный ионный ток  $C^+$  в качестве стандарта, вычислили парциальные давления  $C_2$  в эффузионной камере и по уравнению (IV.15) нашли значение  $\Delta H^\circ f_0(C_2, \text{газ}) = 197,4 \pm 1,7$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ f_0(C_2, \text{газ}) = 196 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

среднее между двумя значениями, вычисленными по результатам, полученным Дровартом и др. [1405].

Принятому значению соответствует

$$D_0(C_2) = 143,17 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

$C_3$  (газ). Чупка и Инграм [1109, 1110, 1111, 1112, 1113] на основании выполненных ими масс-спектрометрических исследований паров углерода нашли значение  $\Delta H^\circ f_0(C_3, \text{газ}) = 200 \pm 10$  ккал/моль. Торн и Уинслоу [3985] исследовали скорости испарения углерода с открытой поверхности и истечения паров углерода через отверстие эффузионного сосуда и нашли, что при 2400° К давление паров  $C_3$  составляет  $1,05 \cdot 10^{-7}$  атм, а теплота образования  $\Delta H^\circ f_{2400} = 184,4$  ккал/моль (чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0 = 188$  ккал/моль). Пересчет данных Торна и Уинслоу с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций  $C_3$  (газ) и C (графит) приводит к величине  $\Delta H^\circ f_0 = 194$  ккал/моль.

<sup>1</sup> Приведенные в работе [1405] величины пересчитаны с учетом различия значений термодинамических функций графита и  $C_2$  (газ), принятых в настоящем Справочнике, и значений, использованных в работе [1405].

В работе Дроварта, Бернса, Де-Марии и Инграма [1405] масс-спектрометрическое исследование паров углерода было проведено при малых относительных отверстиях эффузионных камер (менее  $10^{-5}$  вместо  $10^{-3}$  [1113]). В таких условиях авторы смогли измерить ионный ток  $C_3^+$  с точностью, значительно превышающей прежние измерения. По зависимости ионного тока  $C_3^+$  от температуры авторы [1405] нашли  $\Delta H^\circ f_0(C_3, \text{газ}) = 186,7 \pm 1,5$  ккал/моль. При проведении расчетов авторы [1405] использовали значения  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $C_3$ , вычисленные Питцером и Клементи [3256] (см. стр. 474). Пересчет с использованием значений  $H_T^\circ - H_0^\circ$ , приведенных в настоящем Справочнике, дает  $\Delta H^\circ f_0 = 186,2$  ккал/моль.

Расчет по уравнению (IV.15), основанный на абсолютных значениях парциальных давлений  $C_3$  над графитом, выполненный авторами [1405], приводит к величине  $\Delta H^\circ f_0 = 188,1 \pm 2,3$  ккал/моль. Близкое значение (190 ккал/моль) было получено из этих данных авторами Справочника при использовании термодинамических функций графита и  $C_3$ , приведенных в табл. 129 (II) и 133 (II). В настоящем Справочнике на основании рассмотренных данных принимается

$$\Delta H^\circ f_0(C_3, \text{газ}) = 188 \pm 5 \text{ ккал/моль}^1.$$

Это значение есть среднее между величинами, полученными двумя методами: по зависимости ионного тока  $C_3^+$  от температуры и по уравнению (IV.15) — на основании измерений Дроварта и др. [1405]. Принятому значению соответствует

$$D_0(C_3) = 320,755 \pm 5,0 \text{ ккал/моль}.$$

**CO (газ).** Теплота сгорания окиси углерода измерялась неоднократно. Обзоры этих исследований приведены в работах [813, 98, 3492, 3514, 3499]. Россини [3492, 3496, 3499, 4122] выполнил весьма точное измерение теплоты сгорания монооксида углерода и после внесения необходимых поправок получил  $\Delta H_{298,15} = -67\,636,1 \pm 28,7$  ккал/моль. Результаты определений, выполненных Ротом и Банзе [3517], Феннингом и Коттоном [1550] и Аубери и Гриффитсом [591], в пределах точности измерения совпадают с величиной, рекомендованной Россини. Пересчет полученного Россини значения теплоты сгорания с учетом измененного атомного веса углерода (12,011 вместо 12,010) приводит к значению  $\Delta H_{298,15} = -67\,638 \pm 29$  ккал/моль. Этому значению соответствует теплота образования монооксида углерода, принятая в Справочнике:

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(CO, \text{газ}) = -26,416 \pm 0,031 \text{ ккал/моль}.$$

Принятое в справочнике значение  $D_0(CO) = 255,790 \pm 0,43$  ккал/моль обсуждается в разделе по выбору теплоты сублимации углерода (см. стр. 481).

**CO<sup>+</sup> (газ).** Потенциал ионизации молекулы окиси углерода был определен Такаmine, Танака и Ивата [3918] по границе ридберговской серии в спектре поглощения окиси углерода. По данным этой работы граница ридберговской серии для перехода между уровнями  $v = 0$  состояния  $X^2\Sigma$  молекулы  $CO^+$  и состояния  $X^1\Sigma$  молекулы  $CO$  соответствует  $888,73 \text{ \AA}$  или  $113\,029 \text{ см}^{-1}$ . Ватанабэ [4175] нашел границу фотоионизации молекулы  $CO$  при  $885 \text{ \AA}$ , или  $112\,934 \text{ см}^{-1}$ , что находится в хорошем соответствии с результатами измерений границы ридберговской серии.

В Справочнике принимается значение потенциала ионизации окиси углерода  $113\,029 \text{ см}^{-1}$  [3918], или

$$I(CO) = 323,179 \pm 0,010 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению  $I(CO)$  соответствуют энергия диссоциации  $CO^+$  на  $C^+$  и  $O$ :

$$D_0(CO^+) = 192,456 \pm 0,430 \text{ ккал/моль}$$

и теплота образования

$$\Delta H^\circ f_0(CO^+, \text{газ}) = 295,961 \pm 0,033 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> Энгелке [1484] по зависимости интенсивности спектров поглощения и испускания молекулы  $C_3$  от температуры вычислил значения, равные  $171$  и  $197 \pm 10$  ккал/моль. Эта работа известна авторам Справочника только по реферату в реферативном журнале.

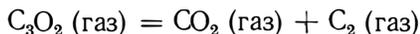
**CO<sub>2</sub> (газ).** Обзоры результатов многочисленных измерений теплоты образования двуокиси углерода приведены в работах [813, 98, 3504, 3334]. Дьюи и Харпер [1326], Джессуп [2243] и Прозен и Россини [3339] измерили теплоты сгорания различных образцов графита. Эти работы были выполнены чрезвычайно тщательно и послужили основанием для выбора Прозеном, Джессупом и Россини [3334] наилучшего значения теплоты образования двуокиси углерода  $\Delta H^{\circ f}_{298,16} = -94\,051,8 \pm 10,8$  ккал/моль. Внесение поправки, учитывающей принятый в Справочнике атомный вес углерода, приводит к значению

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{CO}_2, \text{газ}) = -94,054 \pm 0,011 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CO}_2) = 381,543 \pm 0,43 \text{ ккал/моль}.$$

**C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (газ).** Надежных данных по теплоте образования C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> в литературе не имеется. Клеменс, Уэксберг и Вагнер [2436, 2437, 2435] исследовали равновесие



и нашли, что при 200° С константа равновесия составляет около 10<sup>-7</sup> мм Hg. Этому значению соответствует теплота реакции около 40 ккал/моль и  $\Delta H^{\circ f}(\text{C}_3\text{O}_2) \sim 55$  ккал/моль. Однако найденное Клеменсом, Уэксбергом и Вагнером значение константы равновесия весьма ненадежно, поскольку в системе протекали побочные реакции и нет уверенности, что концентрации продуктов разложения достигали равновесных значений. Сами авторы [2436, 2437, 2435] не использовали найденное значение константы равновесия для вычисления теплоты образования C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, а получили его на основании оцененного значения теплоты сгорания C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (300 ккал/моль), которому соответствует теплота образования 18 ккал/моль.

Более надежная оценка теплоты образования C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> может быть выполнена с использованием значений энергии диссоциации этилена, аллена [3507] и кетена [3508], полагая, что

$$D(\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2) - D(\text{OC} = \text{C} = \text{CO}) = 2 [D(\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2) - D(\text{H}_2\text{C} = \text{CO})].$$

Полученная таким образом величина

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{C}_3\text{O}_2, \text{газ}) = -8 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

принимается в Справочнике. Другой возможный способ оценки, основанный на энергиях диссоциации C<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>, менее оправдан, так как валентные состояния углерода в молекулах C<sub>3</sub> и C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> неодинаковы.

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{C}_3\text{O}_2) = 635,234 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

**НСО (газ).** Значение энергии отрыва первого атома водорода от молекулы формальдегида может быть оценено на основании данных по фотолизу формальдегида. Подробно этот вопрос обсуждается в работе Стиси [3841].

В литературе предлагаются два значения энергии активации разрыва связи Н—СНО, равные примерно 90 и 78 ккал/моль, что соответствует энергиям активации разрыва связи Н—СО, равным приблизительно 15 и 27 ккал/моль. Эти величины могут быть приравнены к энергиям диссоциации соответствующих связей, если энергия активации обратного процесса рекомбинации радикалов равна нулю. В настоящее время имеется ряд доводов в пользу этого предположения [3841, 3677].

Калверт, Стиси и др. [1052, 1051, 1050] предложили механизм фотолиза формальдегида и считают, что этому механизму лучше соответствует значение  $D(\text{H} - \text{СНО}) = 91$  ккал/моль. Однако этот механизм вызвал серьезные возражения других авторов [2431, 1365]. Доводы в пользу меньшего значения  $D(\text{H} - \text{СНО})$  представляются более убедительными. Так, Горин [1826] исследовал процесс фотодиссоциации формальдегида в присутствии паров йода и показал, что энергия диссоциации связи Н — СНО должна быть менее 78 ккал/моль. Клейн и Шон [2431] исследовали фотолиз смеси Н<sub>2</sub>СО и D<sub>2</sub>СО под действием монохромати-

ческого света и нашли, что диссоциация начинается при длине волны около 3650 Å, что соответствует  $D(\text{H} - \text{CHO}) < 78 \text{ ккал/моль}$ . Дорман и Бьюкенен [1364] на основании имеющихся термодимических данных и теоретического исследования поверхности потенциальной энергии системы  $\text{CO} + \text{H}$  пришли к выводу, что  $D(\text{H} - \text{CO}) = 23 \text{ ккал/моль}$  и  $D(\text{H} - \text{CHO}) \approx 82 \text{ ккал/моль}$ . Герцберг и Рамзи [2042] установили по преддиссоциации в системе полос  ${}^2A_1 - {}^2B_1$ , что верхняя граница возможных значений  $D(\text{H} - \text{CO}) = 37,7 \text{ ккал/моль}$ .

Убедительным доводом в пользу меньшего значения  $D(\text{H} - \text{CHO})$  служит выполненное Ридом [3411] исследование диссоциации формальдегида под действием электронного удара, в котором было получено значение  $D(\text{H} - \text{CHO}) = 3,23 \pm 0,1 \text{ эв} = 74,5 \pm 2,3 \text{ ккал/моль}$ . Бранд и Рид [898] исследовали электронный спектр формальдегида и нашли, что его особенности могут быть объяснены, если принять значение  $D(\text{H} - \text{CHO})$ , найденное Ридом [3411]. Обнаруженная в электронном спектре  $\text{H}_2\text{CO}$  еще одна преддиссоциация в области 3500 Å также является подтверждением этого значения  $D(\text{H} - \text{CHO})$ . Клейн и Шон [2432] рассмотрели результаты определений  $D(\text{H} - \text{CO})$ , выполненных различными методами, и показали обоснованность значения  $27 \text{ ккал/моль}$ , что подтверждает меньшее значение  $D(\text{H} - \text{CHO})$ .

В Справочнике принимается значение  $D(\text{H} - \text{CHO}) = 74,5 \text{ ккал/моль}$ , которому соответствует<sup>1</sup>

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{HCO}, \text{газ}) = -5,3 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение основано в первую очередь на результатах измерений Рида [3411] и Бранда и Рида [898]. Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{HCO}) = 285,596 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{H}_2\text{CO}$  (газ).** Теплота сгорания газообразного формальдегида измерялась Вартенбергом, Мухлинским и Ридлером [4167] и Вартенбергом и Лернер-Штейнбергом [4165]. При выполнении этих работ наибольшую трудность представляло получение мономера формальдегида. В этих работах были найдены значения теплот сгорания, равные  $-158,8 \text{ ккал/моль}$  [4167] и  $-134,1 \text{ ккал/моль}$  [4165] (при постоянном объеме); причины такого расхождения остаются неясными. Вартенберг и Лернер-Штейнберг [4165] более точно учли некоторые поправки, и найденная ими величина представляется более надежной. Этой величине соответствует значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{H}_2\text{CO}, \text{газ}) = -27,7 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ .

Ньютон и Додж [3065] исследовали равновесие образования формальдегида из водорода и окиси углерода. Найденной ими константе равновесия соответствует  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{H}_2\text{CO}, \text{газ}) = -27,2 \text{ ккал/моль}$ , что подтверждает результаты измерений [4165].

В Справочнике принимается значение теплоты образования  $\text{H}_2\text{CO}$ .

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{H}_2\text{CO}, \text{газ}) = -27,7 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

основанное на измерениях Вартенберга и Лернер-Штейнберга [4165]. Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{H}_2\text{CO}) = 358,66 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}.$$

**FCO (газ).** Принятое в Справочнике значение теплоты образования FCO

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{FCO}, \text{газ}) = -45 \pm 20 \text{ ккал/моль}$$

было оценено по энергиям связей в молекулах  $\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$  и  $\text{ClCO}$ . Этому значению соответствует

$$D_0(\text{FCO}) = 292,21 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> В статье [3694a], опубликованной после окончания работы с настоящей главой Справочника, приведены результаты измерений потенциалов появления ионов  $\text{R}^+$  из ряда альдегидов с общей формулой  $\text{RCHO}$ . В случае, когда  $\text{R}$  — *n*-бутил, *изо*-бутил и фенил, полученные потенциалы появления приводят к совпадающему значению  $\Delta H_f(\text{HCO}) = -0,3 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ . Значение  $\Delta H_f(\text{HCO}) = 11,2 \text{ ккал/моль}$ , которое соответствует  $D(\text{H} - \text{CHO}) = 91 \text{ ккал/моль}$ , результатами этой работы исключается.

**F<sub>2</sub>CO (газ).** Вартенберг [4156] измерил теплоту гидролиза F<sub>2</sub>CO в растворе едкого калия и нашел для теплоты образования F<sub>2</sub>CO значение —142 ккал/моль. Позже Вартенберг и Ритерис [4168] более точно измерили теплоту гидролиза F<sub>2</sub>CO в воде и нашли значение —26,73 ± 0,2 ккал/моль. Найденному в работе [4168] значению теплоты гидролиза соответствует теплота образования  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{F}_2\text{CO}) = -150,5$  ккал/моль.

Руфф и Ши-Ченг-Ли [3565, 3708] исследовали равновесие  $2\text{F}_2\text{CO}(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{газ}) + \text{CF}_4(\text{газ})$  в печи при температурах 650—1000° С в присутствии платинового катализатора и по зависимости констант равновесия от температуры нашли теплоту этой реакции  $\Delta H = -26$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{F}_2\text{CO}) = -164$  ккал/моль. Вычисление теплового эффекта этой реакции по уравнению (IV.15) с использованием принятых в настоящем Справочнике термодинамических функций компонентов реакции приводит к значению  $\Delta \dot{H}_0 = -12$  ккал/моль ( $\Delta Hf_0(\text{F}_2\text{CO}) = -149$  ккал/моль), резко отличающемуся от величины, полученной по зависимости значений логарифмов констант равновесия от температуры. Это свидетельствует о ненадежности данных, полученных в работах [3565, 3708]. Данные этих работ представляются недостаточно надежными также вследствие небольшого числа опытов, резкого выпадения отдельных точек (они не учитываются в расчетах), узкого интервала температуры и протекания побочных реакций [23].

Медведевым, Байбузом и Бергманом [23] теплота образования F<sub>2</sub>CO была измерена при помощи метода взрывов в сферической бомбе. В работе [23] были измерены максимальные давления взрывов смесей, содержащих CF<sub>4</sub>, CO и O<sub>2</sub><sup>1</sup>. Результаты шести опытов (максимальные температуры взрывов от 2364 до 2804° К) позволили вычислить значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{F}_2\text{CO}) = -148,5 \pm 2$  ккал/моль.

На основании результатов исследований [23, 4168] в Справочнике принимается значение

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{F}_2\text{CO}, \text{газ}) = -149,5 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{F}_2\text{CO}) = 414,348 \pm 2,3 \text{ ккал/моль}.$$

**HF<sub>2</sub>CO (газ).** Теплота образования HF<sub>2</sub>CO была оценена по средним энергиям связей в молекулах F<sub>2</sub>CO и H<sub>2</sub>CO. Полученному таким образом значению

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{HF}_2\text{CO}, \text{газ}) = -90 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

соответствует энергия диссоциации

$$D_0(\text{HF}_2\text{CO}) = 387,865 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

**ClCO (газ).** Бернс и Дейнтон [1029] исследовали скорость фотосинтеза фосгена и нашли  $D(\text{Cl} - \text{CO}) = 6,3$  ккал/моль (см. также [3915]). Этому значению соответствует принимаемая в Справочнике теплота образования

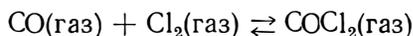
$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{ClCO}, \text{газ}) = -3,7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

и энергия диссоциации

$$D_0(\text{ClCO}) = 261,101 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

**Cl<sub>2</sub>CO (газ).** Быховский и Россини [813] пересчитали данные Томсена [3981] по сжиганию фосгена и нашли, что его теплота образования равна —52,7 ккал/моль. Быховский и Россини [813] пересчитали также результаты измерений Томсена [3981] и Бертло [780] теплоты гидролиза Cl<sub>2</sub>CO в растворе щелочи и нашли соответственно  $\Delta H_{291} = -54,4$  и —60,6 ккал/моль.

Константы равновесия реакции



<sup>1</sup> Исследовать взрывы смесей CO с F<sub>2</sub> не удалось, так как реакция между этими газами начиналась при комнатной температуре еще при составлении исходной смеси.

измерялись неоднократно. Расчет теплоты этой реакции по данным Боденштейна и Дуанта [848], Аткинсона, Хейкока и Попа [587], Боденштейна и Плаута [853] и Горака [2121] (значения найденных этими авторами констант равновесия собраны в работе Томпсона [3970]), выполненный при подготовке Справочника, привел к величине  $\Delta H_0 = -24,4 \pm 0,4$  ккал/моль, которой соответствует теплота образования фосгена  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -51,8$  ккал/моль.

Более надежными являются данные, полученные при исследовании равновесия, поэтому в Справочнике принимается значение теплоты образования фосгена

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{Cl}_2\text{CO, газ}) = -52 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{Cl}_2\text{CO}) = 337,281 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

**FCICO (газ).** Принятое в Справочнике значение теплоты образования FCICO

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{FCICO, газ}) = -101 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

было оценено с использованием значений средних энергий связей в молекулах  $\text{F}_2\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2\text{CO}$ . Этому значению соответствует

$$D_0(\text{FCICO}) = 376,043 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 144

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин углерода и его соединений с кислородом

| Вещество                      | Состояние | $D_0, I$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|-------------------------------|-----------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| C                             | Графит    | 169 585 <sup>a</sup>          | 0                    | 0                           | 0                           | 225                            | 234                            |
| C                             | Алмаз     | 169 023 <sup>a</sup>          | 562                  | 455                         | 453                         | 118                            | 125                            |
| C                             | Газ       | —                             | 169 585              | 170 897                     | 170 913                     | 1537                           | 1562                           |
| C <sup>+</sup>                | »         | 259 845 <sup>b</sup>          | 429 430              | 432 226                     | 432 267                     | 1565                           | 1590                           |
| C <sub>2</sub>                | »         | 143 170                       | 196 000              | 198 027                     | 198 061                     | 2477                           | 2529                           |
| C <sub>3</sub>                | »         | 320 755                       | 188 000              | 189 643                     | 189 664                     | 2318                           | 2366                           |
| CO                            | »         | 255 790                       | — 27 218             | — 26 425                    | — 26 416                    | 2038                           | 2073                           |
| CO <sup>+</sup>               | »         | 323 179 <sup>b</sup>          | 295 961              | 298 210                     | 298 243                     | 2038                           | 2072                           |
| CO <sub>2</sub>               | »         | 381 543                       | — 93 984             | — 94 054                    | — 94 054                    | 2195                           | 2239                           |
| C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | »         | 635 234                       | — 8 505              | — 8 016                     | — 8 000                     | 3204                           | 3282                           |
| HCO                           | »         | 285 596                       | — 5 392              | — 5 296                     | — 5 300                     | 2333                           | 2373                           |
| H <sub>2</sub> CO             | »         | 358 660                       | — 26 824             | — 27 700                    | — 27 720                    | 2353                           | 2395                           |
| FCO                           | »         | 292 210                       | — 45 138             | — 45 000                    | — 45 000                    | 2420                           | 2465                           |
| F <sub>2</sub> CO             | »         | 414 348                       | — 148 776            | — 149 492                   | — 149 500                   | 2602                           | 2658                           |
| HFCO                          | »         | 387 865                       | — 89 161             | — 89 987                    | — 90 000                    | 2448                           | 2497                           |
| ClCO                          | »         | 261 101                       | — 3 979              | — 3 705                     | — 3 700                     | 2596                           | 2647                           |
| Cl <sub>2</sub> CO            | »         | 337 281                       | — 51 609             | — 52 000                    | — 52 000                    | 3007                           | 3075                           |
| FCICO                         | »         | 376 043                       | — 100 421            | — 100 996                   | — 101 000                   | 2783                           | 2845                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.

<sup>b</sup> Приведено значение потенциала ионизации газообразного одноатомного углерода.

<sup>в</sup> Приведено значение потенциала ионизации окиси углерода. Это значение соответствует энергии диссоциации  $\text{CO}^+ = \text{C}^+ + \text{O}$ ,  $D_0 = 192 456 \pm 430$  ккал/моль.

## МЕТАН И ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНА

(CX<sub>4</sub>, CX<sub>3</sub>Y, CX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, CX<sub>2</sub>YZ, CXYZV)

Метан и его галоидозамещенные весьма сходны по своим свойствам вследствие сходства в химическом строении. При рассмотрении этих соединений целесообразно их подразделить на пять групп, соответствующих обобщающим формулам типа CX<sub>4</sub>, CX<sub>3</sub>Y, CX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, CX<sub>2</sub>YZ и CXYZV, где X, Y, Z, V = H, F, Cl, Br, J<sup>1</sup>.

В настоящей главе молекулярные постоянные и термодинамические функции галоидометанов рассматриваются в соответствии с их принадлежностью к указанным группам соединений, так как последним соответствуют разные точечные группы симметрии<sup>2</sup>.

Степень изученности разных галоидозамещенных метана разная. Наряду с детально исследованными соединениями, такими, как CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br и некоторыми другими, имеются соединения мало изученные или совсем не исследованные. Наименее изучены свойства йодозамещенных метана вследствие их неустойчивости и трудности синтеза. Из 69 галоидозамещенных метана основные частоты колебаний известны по спектрам для 40 соединений<sup>3</sup>, структурные параметры и моменты инерции определены по результатам электронографических и спектроскопических исследований для 28 соединений, экспериментальные значения теплот образования известны для 19 соединений. Ввиду наличия закономерного изменения в свойствах галоидозамещенных метана эти данные достаточны для приближенного определения постоянных тех из них, для которых соответствующие экспериментальные исследования не были выполнены. В настоящем Справочнике рассматриваются галоидозамещенные метана, для которых определены по спектрам основные частоты, а также CH<sub>2</sub>FJ, CHF<sub>2</sub>J, CF<sub>2</sub>ClJ, CF<sub>2</sub>BrJ и CF<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, спектры которых еще не были исследованы. При вычислении термодинамических функций последних колебательные составляющие определялись через колебательные составляющие других галоидозамещенных метана, основные частоты которых известны (см. стр. 539 и 541).

Для многих из рассмотренных в настоящем Справочнике галоидозамещенных метана экспериментально не были определены значения структурных параметров и теплот образования. Вопрос о приближенном определении значений этих величин по имеющимся экспериментальным данным рассматривается в § 61 и в работе Юдина и Хачкурузова [471]. Результаты, полученные в последней работе для теплот образования галоидозамещенных метана, используются в настоящем Справочнике.

Наиболее обстоятельно изучены спектры метана, его дейтерозамещенных, а из галоидозамещенных метана — спектры CH<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>J. Однако даже для этих соединений имеющиеся данные недостаточны для определения надежных значений констант

<sup>1</sup> Если не учитывать различия изотопных модификаций, полное число соединений рассматриваемого вида равно 70. При этом возможное число соединений типа CX<sub>4</sub> равно 5, типа CX<sub>3</sub>Y — 20, типа CX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> — 10, типа CX<sub>2</sub>YZ — 30 и типа CXYZV — 5.

<sup>2</sup> Молекулы галоидометанов типа CX<sub>4</sub> принадлежат точечной группе симметрии T<sub>d</sub>, типа CX<sub>3</sub>Y — группе симметрии C<sub>3v</sub>, типа CX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> — группе симметрии C<sub>2v</sub>, типа CX<sub>2</sub>YZ — группе симметрии C<sub>1</sub> и типа CXYZV — группе симметрии C<sub>s</sub>. Молекулы галоидометанов типа CX<sub>4</sub> являются сферическими волчками, типа CX<sub>3</sub>Y — симметричными волчками и типов CX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, CX<sub>2</sub>YZ, CXYZV — асимметричными волчками.

<sup>3</sup> Известно очень много исследований инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния метана и его галоидозамещенных. В настоящем Справочнике рассматриваются результаты наиболее важных исследований такого рода, предпринимавшихся для определения молекулярных постоянных этих соединений. В связи с этим основное внимание обращено на результаты исследований спектров соответствующих газов. Спектры жидкостей и растворов рассмотрены в тех случаях, когда спектры газов не были получены или исследовались недостаточно.

ангармоничности и постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. Поэтому термодинамические функции метана и его галоидозамещенных вычислялись в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Основная погрешность в этих расчетах обусловлена неучетом ангармоничности колебаний. Погрешности, обусловленные отсутствием учета возбужденных электронных состояний, невелики, так как изучение электронных спектров метана и его галоидозамещенных показало, что энергия возбужденных электронных состояний молекул этих соединений превышает  $50\,000\text{ см}^{-1}$ . Сведения об электронных спектрах метана и его галоидозамещенных приводятся в обзорах Шпонер и Теллера [3825, 3827] и в работах [2509] ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHFCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), [1271] ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHFBr}_2$ ), [1231] ( $\text{CF}_4$ ), [4145, 575] ( $\text{CH}_3\text{J}$ ), [2380] ( $\text{CCl}_4$ ), [4126] ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), [3879] ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CHF}_3$ ), [4390] ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ), [3291, 3902a] ( $\text{CF}_3\text{J}$ ), [2390] ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ).

## Раздел 1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

### § 61. СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Метан и его галоидозамещенные имеют весьма сходное молекулярное строение. В центре молекул всех этих соединений расположен атом углерода и вокруг него расположены четыре других атома (водорода и галогенов) так, что углы между связями либо строго тетраэдрические ( $109^\circ 28'$ ), либо незначительно отличаются от тетраэдрических<sup>1</sup>. Длины связей С—Х для метана и его галоидозамещенных имеют определенные характеристические значения. Так, длина связи С—Н имеет значения от 1,07 до 1,11 Å, длина связи С—F — от 1,32 до 1,39 Å, длина связи С—Cl — от 1,75 до 1,78 Å, длина связи С—Br — от 1,91 до 1,94 Å и длина связи С—J — от 2,13 до 2,16 Å.

Экспериментальные данные о структурных параметрах известны для метана и 28 его галоидозамещенных<sup>2</sup>. На основании этих данных можно достаточно удовлетворительно оценить значения структурных параметров молекул прочих галоидозамещенных метана.

Основным источником сведений об экспериментальных значениях структурных параметров молекул галоидозамещенных метана являются результаты электронографических исследований. Большая часть последних была получена в 1935—1945 гг., когда техника электронографического исследования строения молекул была несовершенна и результаты исследований неточны. Для ряда галоидозамещенных метана в последующие годы значения структурных параметров были существенно уточнены повторными электронографическими исследованиями, основанными на применении более совершенной техники. Кроме того, были получены весьма важные сведения о структуре молекул при исследовании их инфракрасных и микроволновых спектров.

Наиболее надежные результаты экспериментального определения структурных параметров молекул галоидозамещенных метана использованы в настоящем Справочнике для корректировки неточных экспериментальных данных и для расчета моментов инерции в тех случаях, когда структура молекул ряда галоидозамещенных метана не определялась.

Влияние смежных атомов приводит к вариации длины связи С—Х в молекулах разных галоидометанов. Однако эти вариации в большинстве случаев оказываются по порядку величины равными погрешности экспериментального определения длины связи С—Х. Исключение составляют лишь длины связей С—Н и С—F, различие которых в разных галоидозамещенных метана превосходит погрешности их экспериментального определения.

Поскольку в настоящем Справочнике рассматриваются 16 галоидозамещенных метана, для которых экспериментальные значения структурных параметров не были получены, постольку необходимо фиксировать наиболее надежные характеристические значения этих величин, которые могли бы быть использованы для расчета моментов инерции и термодинамических функций соответствующих соединений. Анализ имеющихся эксперименталь-

<sup>1</sup> Максимальные отклонения не превосходят  $\pm 4^\circ$ .

<sup>2</sup>  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{FCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHFCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CFBr}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CJ}_4$ .

ных данных для галоидозамещенных метана и других галоидозамещенных предельных углеводородов позволяет рекомендовать для указанной цели приведенные в табл. 145 значения длин связей в молекулах галоидозамещенных метана. При этом углы между связями

Таблица 145

Характеристические значения (в Å) длин связей С—Х молекул галоидозамещенных метана

| С—Х | $r_{C-X}$         | С—Х  | $r_{C-X}$ |
|-----|-------------------|------|-----------|
| С—Н | 1,10              | С—Cl | 1,77      |
| С—F | 1,33 <sup>a</sup> | С—Br | 1,93      |
| С—F | 1,35 <sup>b</sup> | С—J  | 2,15      |
| С—F | 1,38 <sup>b</sup> | —    | —         |

<sup>a</sup> Для молекул с тремя атомами фтора.

<sup>b</sup> Для молекул с двумя атомами фтора.

<sup>B</sup> Для молекул с одним атомом фтора.

с достаточной точностью можно считать одинаковыми, равными  $109^{\circ}28'$ .

Приведенные в табл. 145 значения длин связей используются в настоящем Справочнике в тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют или были получены в старых работах.

Примером того, насколько значительны могут быть различия в значениях длин связей С—Х, полученных в ранних электронографических исследованиях и в последующих более точных работах, является CF<sub>4</sub>. В 1936 г. для CF<sub>4</sub> Брокуэй нашел  $r_{C-F} = 1,36 \pm 0,02 \text{ Å}$  [100, 101], а в 1953—1955 гг. —  $r_{C-F} = 1,322 \pm 0,005 \text{ Å}$  [957, 428] после существенного усовершенствования техники электронографического исследования.

Погрешности приведенных в табл. 145 характеристических значений длин связей в молекулах галоидозамещенных метана могут быть оценены в  $\pm 0,02 \text{ Å}$ .

## § 62. МОЛЕКУЛЫ ТИПА СХ<sub>4</sub>

Молекулы метана и его галоидозамещенных типа СХ<sub>4</sub> имеют строго тетраэдрическую структуру и принадлежат к точечной группе симметрии  $T_d(\sigma = 12)$ . Молекулы этих соединений имеют четыре основные частоты: частоту  $\nu_1$  полностью симметричного колебания типа  $A_1$ , частоту  $\nu_2$  дважды вырожденного колебания типа  $E$  и две частоты,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , трижды вырожденных колебаний типа  $F_2$ . Все четыре частоты активны в спектре комбинационного рассеяния. В инфракрасном спектре активны только частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$ .

Молекулы метана и его галоидозамещенных типа СХ<sub>4</sub> являются сферическими волчками и поэтому не имеют вращательных спектров.

В настоящем Справочнике рассматриваются четыре соединения типа СХ<sub>4</sub>: СН<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, ССl<sub>4</sub> и СВг<sub>4</sub>. Четырехйодистый углерод не рассматривается, так как в газообразном состоянии он не существует.

**СН<sub>4</sub>.** Известно большое число исследований спектров метана и его дейтерозамещенных. Исследования спектров этих соединений, опубликованные до 1945 г., рассмотрены в монографиях Герцберга [152] и Хиббена [2065]. В последующие годы спектр комбинационного рассеяния газообразного метана исследовался в работах [4202, 1546, 3878, 3963a] и инфракрасный спектр — в работах [1020, 880, 881, 4285, 1021, 3165, 509; 1054, 2722, 3040, 1053, 983, 3373a, 3286a]. Исследовались также спектры дейтерозамещенных [2338, 880, 3702, 3404, 4285, 875, 2299a, 3076a] и тритийзамещенных [2301, 2302] метана. В работах [1020, 880, 881, 1021, 875, 1546, 2338, 3878, 509, 3702, 2722, 3040, 983, 3963a, 3373a, 3076a, 3286a, 3124a] колебательно-вращательные спектры СН<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub> были получены на приборах с большой разрешающей способностью.

Несмотря на наличие столь большого числа исследований спектров метана и его изотопных модификаций, имеющиеся экспериментальные данные недостаточны для вычисления частот нормальных колебаний и постоянных ангармоничности СН<sub>4</sub>. В литературе приводятся приближенные значения для частот нормальных колебаний СН<sub>4</sub>, вычисленные при помощи изотопных соотношений Теллера — Редлиха (см. [152], стр. 250) и Деннисона [1314] по основным частотам СН<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub>, СТ<sub>4</sub> [1314, 2338, 2302, 2919a], а также вычисленные теоретическим путем [1966].

Инфракрасный спектр СН<sub>4</sub> в области  $1300—1600 \text{ см}^{-1}$  исследовал Берджесс [1020] при помощи вакуумного спектрометра с дифракционной решеткой. В этой области расположены полосы метана  $\nu_2$  и  $\nu_4$ . Берджесс проанализировал тонкую структуру этих полос и

определил положение их центров. Частота  $\nu_2$  неактивна в инфракрасном спектре, но наличие кориолисова взаимодействия между  $\nu_2$  и  $\nu_4$  делает возможным ее наблюдение [152]. В более ранних исследованиях инфракрасного спектра полоса  $\nu_2$  не была обнаружена ввиду того, что она перекрывается полосой водяного пара. Значение частоты  $\nu_2$ , определенное Берджессом [1020] по инфракрасному спектру  $\text{CH}_4$ , совпадает со значением, полученным Фельдманом, Романко и Уэлшем [1546] на основании анализа тонкой структуры соответствующей полосы в спектре комбинационного рассеяния. Значение частоты  $\nu_4$ , найденное Берджессом, отличается лишь на  $0,3 \text{ см}^{-1}$  от значения, полученного А. Нильсеном и Г. Нильсеном [3076] и принятого в книге Герцберга [152].

В спектре метана область  $2500 - 3300 \text{ см}^{-1}$  изучена на приборах с большой дисперсией Бойдом, Томпсоном, Вильямсом [881], Стойчевым, Каммингом, Джоном, Уэлшем [3878] и Плайлером с сотрудниками [509, 3286a]. В этой области расположены полосы  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Анализ вращательной структуры полосы  $\nu_3$  проведен в работах [881, 3878, 509, 3286a], что позволило определить начало полосы  $\nu_3$  с точностью  $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ . Определение начала полосы  $\nu_1$  затруднено тем, что узкая полоса  $\nu_1$  перекрывается полосой  $\nu_3$ . Стойчев, Камминг, Джон и Уэлш [3878] определили центр полосы  $\nu_1$  при  $2916,5 \text{ см}^{-1}$ . В более ранних работах для  $\nu_1$  было получено значение, равное  $2914,8 \text{ см}^{-1}$  [152].

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CH}_4$  приведены в табл. 146. Для частоты  $\nu_1$  принято значение, найденное Стойчевым, Каммингом, Джоном и Уэлшем [3878] по спектру комбинационного рассеяния. Для частот  $\nu_2$  и  $\nu_4$  приняты значения, установленные Берджессом [1020] и Фельдманом, Романко и Уэлшем [1546] в результате исследования инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния. Для частоты  $\nu_3$  принято значение, найденное Алленом и Плайлером [509] в результате анализа вращательной структуры соответствующей полосы в инфракрасном спектре <sup>1</sup>.

Таблица 146

Принятые значения молекулярных постоянных метана и его галогидозамещенных типа  $\text{CX}_4$   
( $\sigma = 12$ )

| Молекула       | $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ (3)       | $\nu_4$ (3) | $I_A I_B I_C$                              |
|----------------|------------------|-------------|-------------------|-------------|--|
|                | $\text{см}^{-1}$ |             |                   |             | $10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ |
| $\text{CH}_4$  | 2916,5           | 1533,6      | 3018,9            | 1305,9      | 0,1523                                     |
| $\text{CF}_4$  | 908,2            | 434,5       | 1272 <sup>a</sup> | 632         | 3177,82                                    |
| $\text{CCl}_4$ | 458              | 218         | 775 <sup>a</sup>  | 310         | 117350                                     |
| $\text{CBr}_4$ | 268,6            | 122,5       | 671,7             | 181,5       | 2376100                                    |

<sup>a</sup> Приведены невозмущенные значения частот.

Значения обертонов и составных частот  $\text{CH}_4$ , найденные до 1945 г., приводятся в монографии Герцберга [152]. В последующие годы Бойд, Томпсон и Вильямс [881] исследовали полосы  $2\nu_4$  и  $\nu_2 + \nu_4$ , Браун [983] — полосы  $\nu_1 + \nu_4$ ,  $\nu_3 + \nu_4$  и  $\nu_2 + \nu_4$ , Ранк и др. [3373a] — полосу  $2\nu_3$ .

Вращательная постоянная  $B_0$  молекулы  $\text{CH}_4$  определена на основании анализа тонкой структуры полос колебательно-вращательных спектров. Герцбергом [152] рекомендуется значение  $B_0 = 5,252 \text{ см}^{-1}$ , полученное Чайлдсом [1098] в результате анализа тонкой структуры полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  в инфракрасном спектре  $\text{CH}_4$  <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Томас и Уэлш [3963в] в результате анализа вращательной структуры полос  $\nu_1, \nu_2$  и  $\nu_3$  в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CH}_4$  получили для начал этих полос значения, практически совпадающие с принятыми в табл. 146 ( $\nu_1 = 2916,7$ ,  $\nu_2 = 1533,6$ ,  $\nu_3 = 3018,9 \text{ см}^{-1}$ ).

<sup>2</sup> Для определения  $B_0$  Чайлдс использовал соотношение  $\xi_3 \leftrightarrow \xi_4 = 1/2$ , справедливое только для гармонических колебаний.

После 1945 г. вращательные постоянные метана и его дейтерозамещенных определялись в работах [3878, 509, 1546, 880, 875, 2338, 3404, 3702, 3040, 2299а, 3963в]. Стойчев, Камминг, Джонс и Уэлш [3878], изучая спектр комбинационного рассеяния  $\text{CH}_4$ , провели анализ тонкой структуры полосы  $\nu_3$  и нашли  $B_0 = 5,253 \text{ см}^{-1}$ . В результате анализа тонкой структуры полосы  $\nu_2$  в спектре комбинационного рассеяния Фельдман, Романко и Уэлш [1546] получили  $B_0 = 5,270 \text{ см}^{-1}$ . Томас и Уэлш [3963в] на основании анализа вращательной структуры полос  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , наблюдавшихся в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CH}_4$ , получили значения  $B_0$ , равные  $5,240 \pm 0,002$  и  $5,2406 \pm 0,0011 \text{ см}^{-1}$ .

Принятое в настоящем Справочнике значение для произведения главных моментов инерции  $\text{CH}_4$  вычислено на основании значения  $B_0 = 5,241 \text{ см}^{-1}$ , найденного Алленом и Плайлером [509] в результате анализа тонкой структуры полосы  $\nu_3$  в инфракрасном спектре  $\text{CH}_4$ , в котором использовались результаты анализа структуры полосы  $\nu_3$  в спектре комбинационного рассеяния [3878]. Указанному значению вращательной постоянной соответствует межятомное расстояние  $r_0(\text{C}—\text{H}) = 1,0934 \text{ \AA}$ .

Длина связи  $\text{C}—\text{H}$  в молекуле метана вычислялась в работах [152, 3878, 509, 1546, 2338, 880, 875, 3404, 3963в] как по величине  $B_0$  молекулы  $\text{CH}_4$ , так и по величинам вращательных постоянных дейтерозамещенных метана. Полученные в разных работах значения  $r_0(\text{C}—\text{H})$  отличаются не более чем на  $0,001 \text{ \AA}$  от приведенного выше значения этой величины.

Электроннографическое исследование структуры молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ , выполненное Бартеллом, Кутицу и Де-Ньюи [666а], привело к следующим эффективным значениям ( $r_g$ ) длин связей  $\text{C}—\text{H}$  и  $\text{C}—\text{D}$ :  $r_{\text{C}—\text{H}} = 1,1070$  и  $r_{\text{C}—\text{D}} = 1,1023 \text{ \AA}$ . В работе [2497а] Кутицу и Бартелл рассчитали поправки  $r_g - r_e$  и  $r_0 - r_e$  для эффективных значений длин связей  $\text{C}—\text{H}$  и  $\text{C}—\text{D}$  в молекулах  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ , определенных в результате электроннографических и спектроскопических исследований. Учет этих поправок позволил авторам работ [666а, 2497а] определить равновесное значение длин связей в молекулах  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ :  $r_e = 1,085 \text{ \AA}$ . Вычисления Стивенсона и Иберса [3860а], основанные на ранее разработанной ими методике [2162а] и значениях постоянной  $B_0$  молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ , найденных в работах [1098, 3878, 1546, 3076а, 3702], привели к значению  $r_e = 1,091 \text{ \AA}$ .

$\text{CF}_4$ . Спектр комбинационного рассеяния четырехфтористого углерода исследовался в работах [4364, 1117], инфракрасный спектр — в работах [621, 3277, 4315, 1830]. Изучение спектра  $\text{CF}_4$  проводилось только на приборах с низкой и средней дисперсией, вследствие чего вращательная структура полос не исследовалась.

Йост, Лассеттр и Гросс [4364] исследовали спектр комбинационного рассеяния жидкого четырехфтористого углерода (при  $-120^\circ\text{C}$ ) и определили значения трех основных частот:  $\nu_1 = 904$ ,  $\nu_2 = 437$  и  $\nu_3 = 635 \text{ см}^{-1}$ .

Бэйли, Хейл и Томпсон [621] исследовали инфракрасный спектр газообразного  $\text{CF}_4$  в области  $526—5000 \text{ см}^{-1}$  и наблюдали две основные частоты  $\nu_4$  и  $\nu_3$  при  $630$  и  $1265 \text{ см}^{-1}$ , а также ряд обертонов и составных частот. В 1951 г. Плайлер и Бенедикт [3277] вновь исследовали инфракрасный спектр  $\text{CF}_4$  в области  $625—3330 \text{ см}^{-1}$ . Они наблюдали основные частоты  $\nu_4$  и  $\nu_3$  при  $630$  и  $1277 \text{ см}^{-1}$  и отметили наличие резонанса Ферми между  $2\nu_4$  и  $\nu_3$ . В дальнейшем Вольц и Нильсен [4315] получили инфракрасный спектр более тщательно очищенного четырехфтористого углерода в области  $300—5000 \text{ см}^{-1}$ , где наблюдали и идентифицировали около 26 полос  $\text{CF}_4$ . Им удалось наблюдать частоту  $\nu_2$ , неактивную в инфракрасном спектре, при  $435 \text{ см}^{-1}$ , объясняя это нарушение правил отбора кориолисовым взаимодействием между  $\nu_2$  и  $\nu_4$ . Область  $1230—1285 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{CF}_4$  нуждается в дальнейшем изучении. Вольц и Нильсен в этой области наблюдали пять полос, из них полосы при  $1283$  и  $1261 \text{ см}^{-1}$  они отождествили с частотами  $\nu_3$  и  $2\nu_4$ . Происхождение полос при  $1235$ ,  $1252$  и  $1275 \text{ см}^{-1}$  в работе [4315] осталось необъясненным. Возможно, что некоторые из этих полос принадлежат частотам молекулы  $\text{C}^{13}\text{F}_4$ , как об этом свидетельствуют результаты исследования инфракрасного спектра смеси  $\text{C}^{12}\text{F}_4$  и  $\text{C}^{13}\text{F}_4$ , полученные Губо, Бьюсом и Кампманом [1830].

В спектре комбинационного рассеяния газообразного четырехфтористого углерода, полученном Классеном [1117] на приборе с дисперсией  $15 \text{ \AA/мм}$  при  $4358 \text{ \AA}$  и  $34 \text{ \AA/мм}$  при  $5000 \text{ \AA}$ , наблюдалось пять полос  $\text{CF}_4$ . Из них наиболее резкая и интенсивная полоса при  $908,2 \text{ см}^{-1}$  отождествлена с частотой  $\nu_1$ . Далее наблюдались две широкие полосы средней интенсивности, из

которых одна с резким одиночным максимумом при  $434,5 \text{ см}^{-1}$  отождествлена с частотой  $\nu_2$ , и вторая с двумя максимумами при  $624$  и  $638 \text{ см}^{-1}$  — с частотой  $\nu_4$ . Две широкие слабые полосы с максимумами при  $865$  и  $1282 \text{ см}^{-1}$  отождествлены с частотами  $2\nu_2$  и  $\nu_3$ .

Таким образом, данные об основных частотах молекулы  $\text{CF}_4$ , полученные при изучении инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния, хорошо согласуются между собой и взаимно дополняют друг друга.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот колебаний молекулы  $\text{CF}_4$  приведены в табл. 146. Для частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  приняты значения, найденные Классеном [1117] по спектру комбинационного рассеяния. В Справочнике принимается указание Плайлера и Бенедикта [3277] о наличии резонанса Ферми между частотами  $\nu_3$  и  $2\nu_4$ . Поэтому в табл. 146 для частоты  $\nu_3$  приведено невозмущенное значение, приближенно определенное как среднее арифметическое наблюдаемых значений частот  $\nu_3$  и  $2\nu_4$ . Для последних, а также для частоты  $\nu_4$  приняты значения, определенные Вольцем и Нильсеном [4315] по инфракрасному спектру. Погрешность невозмущенного значения частоты  $\nu_3$ , приведенного в табл. 146, оценивается в  $5 \text{ см}^{-1}$ , тогда как погрешности принятых значений остальных частот  $\text{CF}_4$  не превосходят  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Длина связи  $\text{C} - \text{F}$  в молекуле  $\text{CF}_4$  определялась рядом исследователей методом дифракции электронов. Впервые такое исследование было проведено Брокуэем [100], который получил значение  $r_{\text{C-F}} = 1,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . В дальнейшем Гофман и Ливингстон [2094] и Боуэн [877] вновь провели электронографическое исследование структуры  $\text{CF}_4$ , используя визуальный способ интерпретации электронограмм, и получили существенно меньшие значения  $r_{\text{C-F}}$ , равные  $1,317 \pm 0,015 \text{ \AA}$  [2094]<sup>2</sup> и  $1,337 \pm 0,022 \text{ \AA}$  [877]. Близкое значение ( $r_{\text{C-F}} = 1,33 \text{ \AA}$ ) было получено Олкоком и Херстом [497] при изучении нейтронной дифракции в твердом четырехфтористом углероде. Брокуэй с сотрудниками [957, 428, 3986] провели наиболее тщательное электронографическое исследование структуры  $\text{CF}_4$ , применив секторно-микрофотометрическую методику. Полученное в работах [957, 428, 3986] значение  $r_{\text{C-F}} = 1,322 \pm 0,005 \text{ \AA}$  рекомендовано в справочнике [3916] и использовано в настоящем Справочнике для вычисления моментов инерции  $\text{CF}_4$ .

$\text{CCl}_4$ . Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния четыреххлористого углерода изучались многими исследователями. Однако большая часть этих исследований была посвящена изучению спектров жидкого четыреххлористого углерода (см. [152, 2065]). На основании изучения данных, полученных для  $\text{CCl}_4$  до 1944 г., Герцбергом [152] для основных частот молекулы  $\text{CCl}_4$  были рекомендованы значения, полученные Лангсетом [2560] в результате изучения спектра комбинационного рассеяния жидкого четыреххлористого углерода. Исследования инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния газообразного четыреххлористого углерода начались с 1949 г. и были выполнены в работах [3277, 1658, 274, 2581, 4202, 1117, 275]<sup>3</sup>. Вращательная структура полос  $\text{CCl}_4$  в указанных работах не разрешалась.

Для  $\text{CCl}_4$  авторы работ [152, 3277, 2726, 1117, 4026, 274] констатируют наличие резонанса Ферми между частотами  $\nu_3$  и  $\nu_1 + \nu_4$ . В работе [274] отмечается, что переход от жидкости к газу не устраняет резонанса Ферми между частотами.

В настоящем Справочнике принимаются значения основных частот молекулы  $\text{CCl}_4$ , полученные в работах [4202, 1117, 274] (см. табл. 146). Для частоты  $\nu_3$  в табл. 146 приведено невозмущенное значение, приближенно определенное как среднее арифметическое из частот  $\nu_3$  ( $794 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_1 + \nu_4$  ( $756 \text{ см}^{-1}$ ) с погрешностью  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>1</sup> В 1960 г. были опубликованы результаты исследования спектра комбинационного рассеяния газообразного  $\text{CF}_4$ , полученные Моностором и Вебером [2939a] на приборе со значительно большей дисперсией, чем в более ранних исследованиях ( $5 \text{ \AA/мм}$  при  $4358 \text{ \AA}$ ). Для основных частот молекулы  $\text{CF}_4$  в работе [2939a] были найдены следующие значения:  $\nu_1 = 908,5$ ,  $\nu_2 = 435,0$ ,  $\nu_3 = 1283,0$ ,  $\nu_4 = 631,2 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Соответствие между частично разрешенной вращательной структурой полос в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CF}_4$  и найденным Гофманом и Ливингстоном [2094] значением  $r_{\text{C-F}}$  было проверено Моностором и Вебером [2939a]. В работе [2939a] было найдено, что расстояние между максимумами вращательных ветвей полосы  $\nu_2$  равно  $33 \text{ см}^{-1}$ , тогда как значение этой величины, рассчитанное по соотношению Плачека и Теллера [3263a] с использованием  $r_{\text{C-F}} = 1,327 \text{ \AA}$ , равно  $29,6 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> Частоты колебаний молекулы  $\text{CCl}_4$  незначительно изменяются при переходе от жидкости к газу. Специальное исследование этого вопроса провели Лисица и Малинко [274].

Структура молекулы  $\text{CCl}_4$  исследовалась методами электронографии и рентгенографии [517, 666, 433, 101, 100, 2326, 2497, 3664]. Для вычисления произведения моментов инерции в Справочнике принято значение  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,766 \pm 0,005 \text{ \AA}$ , полученное Бартеллом, Брокузем и Швендеманом [666] в результате электронографического исследования с применением секторно-микрофотометрической методики<sup>2</sup>.

$\text{CBr}_4$ . Спектр комбинационного рассеяния [1302, 2849, 1241, 2560] и инфракрасный спектр  $\text{CBr}_4$  [2849, 2580, 635, 2582] были получены для растворов  $\text{CBr}_4$  в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. Значение трижды вырожденной частоты  $\nu_3 = 678 \text{ см}^{-1}$  было определено Плайлером, Смитом и Аккуистой [3285] для газа. Ввиду отсутствия у молекулы  $\text{CBr}_4$  дипольного момента значения остальных частот  $\text{CBr}_4$  не должны существенно отличаться от значений, полученных по спектрам растворов. Разброс значений основных частот  $\text{CBr}_4$ , найденных разными авторами по спектрам растворов четырехбромистого углерода, не превышает  $5 \text{ см}^{-1}$ .

В настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CBr}_4$  приняты по данным Лангсета [2560] (см. табл. 146). Последний исследовал спектр комбинационного рассеяния раствора  $\text{CBr}_4$  в четыреххлористом углероде на четырехпризменном спектрографе с дисперсией  $8 \text{ \AA/мм}$ .

Длина связи  $\text{C}-\text{Br}$  в молекуле  $\text{CBr}_4$  определялась рядом исследователей на основании электронографических исследований и была найдена равной  $1,91-1,94 \text{ \AA}$  (см. [517]). Наиболее точное значение этой величины, равное  $1,942 \pm 0,003 \text{ \AA}$ , было определено в электронографическом исследовании Финбака, Хасселя и Оланссена [1558]. Это значение  $r_{\text{C}-\text{Br}}$  использовано в настоящем Справочнике для вычисления произведения главных моментов инерции  $\text{CBr}_4$ .

### § 63. МОЛЕКУЛЫ ТИПА $\text{CX}_3\text{Y}$

Молекулы галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_3\text{Y}$  относятся к точечной группе симметрии  $\text{C}_{3v}$  ( $\sigma = 3$ ) и являются симметричными волчками. Они имеют шесть основных частот. Частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  соответствуют полностью симметричным колебаниям типа  $A_1$ , а частоты  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$  — дважды вырожденным колебаниям типа  $E$ . Все основные частоты активны как в инфракрасных спектрах, так и в спектрах комбинационного рассеяния. Для молекул галоидозамещенных метана типа  $\text{CH}_3\text{X}$  установлено наличие резонанса Ферми между частотами  $\nu_1$  и  $2\nu_5$ .

В настоящем Справочнике рассматриваются все те галоидозамещенные метана типа  $\text{CX}_3\text{Y}$ , для которых изучены колебательные спектры и определены значения основных частот. Колебательные спектры не были получены для  $\text{CFJ}_3$ ,  $\text{CClJ}_3$ ,  $\text{CBrJ}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{J}$  и  $\text{CBr}_3\text{J}$ .

$\text{CH}_3\text{F}$ . Основные частоты молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  были определены в результате исследований инфракрасного спектра газообразного фторметана [743, 4355, 3240, 546, 1318]. Спектр комбинационного рассеяния фторметана не изучался. Из дейтерозамещенных фторметана колебательные спектры исследованы только для  $\text{CD}_3\text{F}$  в работах [546, 1461].

Исследования вращательной структуры полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_3\text{F}$  были выполнены Беннетом и Мейером [743], Джетсом и Нильсеном [4355], Пиккуэртом и Томпсоном [3240] и Андерсеном, Баком и Бродерсеном [546]. Беннет и Мейер [743] исследовали инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{F}$  в области  $666-3330 \text{ см}^{-1}$ , полностью разрешив вращательную структуру полос  $\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$  и частично вращательную структуру полос  $2\nu_5$  и  $\nu_1$ . Ими было обнаружено почти полное наложение полос  $\nu_2$  и  $\nu_5$  и сильное перекрывание полос  $\nu_1, 2\nu_5$  и  $\nu_4$ . Найденные Беннетом и Мейером значения основных частот  $\text{CH}_3\text{F}$  были в дальнейшем исправлены Герцбергом [152]. Последний привел результаты измерений Беннета и Мейера

<sup>1</sup> Приведенное значение межатомного расстояния  $\text{C}-\text{Cl}$  согласуется со значением момента инерции молекулы  $\text{CCl}_4$  ( $I = 490 \cdot 10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$ ), полученным Симовой [3739, 3740] на основании измерения расстояния между максимумами в неразрешенной полосе  $\nu_1$ , наблюдавшейся ею в спектре комбинационного рассеяния жидкого  $\text{CCl}_4$ .

<sup>2</sup> Последующие электронографические исследования структуры молекулы  $\text{CCl}_4$  [3664, 2953a] привели к значениям  $r_{\text{C}-\text{Cl}}$ , совпадающим с найденным в работе [666]:  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,768 \pm 0,003 \text{ \AA}$  [3664],  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,765 \pm 0,002 \text{ \AA}$  [2953a].

[743] к вакууму и выполнил дополнительный анализ полученных ими данных. При этом Герцберг нашел, что между частотами  $\nu_1$  и  $2\nu_5$  имеет место резонанс Ферми. Джетс и Нильсен [4355] вновь исследовали вращательную структуру полос  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, 2\nu_5$  и провели специальный анализ перекрывающихся полос  $\nu_2, \nu_5$  и  $\nu_1, 2\nu_5$ . Этот анализ показал наличие кориолисова взаимодействия между состояниями  $\text{CH}_3\text{F}$ , соответствующими полосам  $\nu_2$  и  $\nu_5$ , и подтвердил правильность указания Герцберга о наличии резонанса Ферми между  $\nu_1$  и  $2\nu_5$ . Для начал полос  $\nu_1$  и  $2\nu_5$  Джетс и Нильсен [4355] получили значения, близкие к найденным ранее Герцбергом [152] и Беннетом и Мейером [743], но, в отличие от последних, Джетс и Нильсен изменили отнесение соответствующих частот на обратное. Это изменение, однако, не было принято в последующих исследованиях инфракрасного спектра  $\text{CH}_3\text{F}$  [3240, 546, 1318]. Для начал полос  $\nu_2, \nu_5$  и  $\nu_4$  Джетс и Нильсен [4355] получили несколько более точные значения, чем в работах [152, 743], и близкое значение для начала полосы  $\nu_3$ .

С наибольшим разрешением инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{F}$  был получен Пиккуэртом и Томпсоном [3240] в области  $1820\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Ими был проведен тщательный анализ вращательной структуры полос  $\nu_1, \nu_4, 2\nu_3$  и  $2\nu_5$  и наиболее точно определены начала этих полос. В дальнейшем инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{F}$  исследовался на призменных приборах средней [546] и малой [1318] дисперсии. Малая дисперсия спектрометра, использованного в работе [546], компенсировалась, однако, применением более совершенной техники регистрации спектра. В этой работе, выполненной Андерсеном, Баком и Бродерсеном, была разрешена и проанализирована вращательная структура полос  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$  и заново определены значения всех основных частот  $\text{CH}_3\text{F}$ . Для частот  $\nu_1$  и  $\nu_4$  эти авторы получили почти те же значения, что и Пиккуэрт и Томпсон [3240], а для частот  $\nu_3, \nu_5$  и  $\nu_6$  — значения, весьма близкие к ранее найденным в работах [4355] (для  $\nu_5$ ) и [152] (для  $\nu_3$  и  $\nu_6$ ). Значение частоты  $\nu_2 = 1464\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, было оценено Андерсеном, Баком и Бродерсеном, исходя из принятого ими значения частоты  $\nu_5$  и найденной Джетсом и Нильсеном [4355] разности между началами полос  $\nu_2$  и  $\nu_5$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  приведены в табл. 147. Для частоты  $\nu_1$  приведено приближенное невозмущенное значение

Таблица 147

Принятые значения молекулярных постоянных галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_3$   
( $\sigma = 3$ )

| Молекула                | $\nu_1$ (1)          | $\nu_2$ (1) | $\nu_3$ (1) | $\nu_4$ (2) | $\nu_5$ (2) | $\nu_6$ (2) | $I_A I_B I_C$                            |
|-------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|
|                         | $\text{см}^{-1}$     |             |             |             |             |             | $10^{-117} (\text{г}\cdot\text{см}^2)^3$ |
| $\text{CH}_3\text{F}$   | 2913,85 <sup>a</sup> | 1464        | 1048,2      | 3005,8      | 1466,6      | 1197,7      | 5,930                                    |
| $\text{CH}_3\text{Cl}$  | 2923,5 <sup>a</sup>  | 1355,6      | 732,1       | 3041,8      | 1454,6      | 1015        | 22,0765                                  |
| $\text{CH}_3\text{Br}$  | 2925 <sup>a</sup>    | 1305        | 611         | 3056,7      | 1443,8      | 954,5       | 42,404                                   |
| $\text{CH}_3\text{J}$   | 2915 <sup>a</sup>    | 1251,4      | 533,4       | 3062,2      | 1437,8      | 882,5       | 68,818                                   |
| $\text{CHF}_3$          | 3034,5               | 1137        | 699,6       | 1375        | 1152        | 507,6       | 972,95                                   |
| $\text{CHCl}_3$         | 3032                 | 671,1       | 364,8       | 1218        | 767,7       | 255,5       | 32853                                    |
| $\text{CHBr}_3$         | 3035                 | 539         | 222         | 1148        | 656         | 154         | 621340                                   |
| $\text{CHJ}_3$          | 3038                 | 437         | 153         | 1067        | 578         | 105         | 4483800                                  |
| $\text{CF}_3\text{Cl}$  | 1105                 | 781,7       | 475,8       | 1212        | 560         | 350         | 9405                                     |
| $\text{CF}_3\text{Br}$  | 1085                 | 762,5       | 350         | 1206        | 548         | 305         | 23743                                    |
| $\text{CF}_3\text{J}$   | 1073                 | 741         | 286         | 1185        | 540         | 265         | 44446                                    |
| $\text{CFCl}_3$         | 1085                 | 535,0       | 349,5       | 847         | 398         | 241         | 57740                                    |
| $\text{CFBr}_3$         | 1069                 | 398         | 218         | 743         | 306         | 150         | 808690                                   |
| $\text{CCl}_3\text{Br}$ | 718                  | 420         | 247         | 775         | 295         | 193         | 257310                                   |
| $\text{CClBr}_3$        | 745                  | 327         | 211         | 677         | 211         | 140         | 1214200                                  |

<sup>a</sup> Приведено невозмущенное значение частоты  $\nu_1$ .

ние, определенное как среднее арифметическое от наблюдаемых значений частот  $\nu_1 = 2964,5$  и  $2\nu_5 = 2863,2 \text{ см}^{-1}$  по данным Пиккуэрта и Томпсона [3240]. Принятое значение частоты  $\nu_4$  также получено в работе [3240]. Для частот  $\nu_2$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$  в табл. 147 приведены значения, рекомендованные Андерсенем, Баком и Бродерсенем [546], для частоты  $\nu_3$  приведено значение, полученное Герцбергом [152] по данным Беннета и Мейера [743]. Наиболее точно принятое значение частоты  $\nu_4$ , наименее точно — значение частоты  $\nu_1$ , погрешность которого оценивается примерно  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность принятых значений остальных частот  $\text{CH}_3\text{F}$ , по-видимому, не превосходит  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

Значения вращательных постоянных молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  в основном колебательном состоянии определялись в результате анализа тонкой структуры полос в инфракрасном спектре [743, 152, 4355, 3240, 546] и по результатам анализа микроволнового спектра [3967, 1749]. Наиболее точное значение постоянной  $B_0 = C_0 = 0,85179 \text{ см}^{-1}$  было получено в работе [3967] на основании результатов исследований микроволнового спектра  $\text{CH}_3\text{F}$  в области длин волн 1—3 мм. Близкие значения постоянной  $B_0 = C_0$  были найдены в работах [743, 4355, 3240] при анализе тонкой структуры полос в инфракрасном спектре. Значение вращательной постоянной  $A_0$  определяли Герцберг [152] по данным Беннета и Мейера [743] ( $A_0 = 5,100 \text{ см}^{-1}$ ) и Андерсен, Бак и Бродерсен [546] ( $A_0 = 5,095 \pm 0,010 \text{ см}^{-1}$ ) на основании измерения интервалов между линиями в полосах  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$ . Приведенное в табл. 147 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  вычислено по найденным в работах [3967, 546] значениям вращательных постоянных.

Структурные параметры молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  определялись по результатам электронографических исследований [517, 2627] и результатам анализа тонкой структуры инфракрасного и микроволнового спектра фторметана [152, 164, 546]. Полученные таким образом значения структурных параметров  $\text{CH}_3\text{F}$  согласуются между собой в пределах погрешности их определения. Наиболее обстоятельная работа по определению структурных параметров молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  была выполнена Андерсенем, Баком и Бродерсенем [546] на основании совместного рассмотрения результатов спектральных и электронографических исследований. По расчетам этих авторов, принятым в настоящем Справочнике значениям вращательных постоянных  $\text{CH}_3\text{F}$  соответствуют следующие значения структурных параметров:  $r_0(\text{C} - \text{H}) = 1,106 \pm 0,001$ ,  $r_0(\text{C} - \text{F}) = 1,38527 \pm 0,00005 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H} - \text{C} - \text{H} = 109^\circ 59' \pm 3'$ .

**$\text{CH}_3\text{Cl}$ .** Изучению спектров хлорметана посвящено большое количество исследований. Исследования колебательных спектров  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , выполненные до 1945 г., рассмотрены в монографиях Герцберга [152] и Кольрауша [236]. Инфракрасный спектр  $\text{CD}_3\text{Cl}$  исследовали Нотер [3100], Г. Нильсен и А. Нильсен [3086], микроволновой спектр — Симмонс и Гольдштейн [3730].

Инфракрасный спектр газообразного хлорметана исследовался в области 700—14 000  $\text{см}^{-1}$ . Однако полученные при этом данные недостаточны для вычисления частот нормальных колебаний и констант ангармоничности молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$ <sup>1</sup>. Вращательную структуру полос в инфракрасном спектре хлорметана исследовали Беннет и Мейер [743] ( $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ), Нильсен и Баркер [3071] ( $\nu_3$ ), Пиккуэрт и Томпсон [3241] ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $2\nu_5$ ) и Браун и Эдуардс [989] ( $2\nu_4$ ). Результаты, полученные Беннетом и Мейером [743], были дополнительно проанализированы и уточнены Герцбергом [152], которым было показано наличие резонанса Ферми между частотами  $\nu_1$  и  $2\nu_5$ . Наиболее детальный анализ вращательной структуры полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_3\text{Cl}$  был проведен Пиккуэртом и Томпсоном [3241].

Спектр комбинационного рассеяния газообразного хлорметана исследовался Нильсенем и Уордом [3093], Уэлшем, Крауфордом, Томасом и Лавом [4202] на приборах средней дисперсии. В работе Уэлша и др. [4202] наблюдалось пять полос, соответствующих основным частотам, причем центры полос фиксировались с точностью 0,6—2  $\text{см}^{-1}$ . Полоса  $\nu_2$  в работе [4202] не наблюдалась, вероятно, из-за слабой интенсивности. Значения частот  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ , определенные по инфракрасному спектру и спектру комбинационного рассеяния, согласуются с точностью до 3  $\text{см}^{-1}$ . Расхождения между значением частоты  $\nu_3 = 725,3 \text{ см}^{-1}$ ,

<sup>1</sup> Приближенные значения частот нормальных колебаний молекул  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{CD}_3\text{Cl}$  (а также молекул  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CD}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CD}_3\text{I}$ ) были вычислены Кингом, Миллсом и Крауфордом [2406] на основании использования выражений для потенциальных функций молекул этих соединений, найденных Чжаном и Деннисоном [1088, 1087]. Вычисление частот нормальных колебаний молекул  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{CD}_3\text{Cl}$  было выполнено также в работе Танака [3921].

найденным в работе [4202], и значением  $\nu_3 = 732 \text{ см}^{-1}$ , найденным из инфракрасного спектра, выходят за пределы возможных экспериментальных погрешностей. Полоса  $\nu_5$  в спектре комбинационного рассеяния чрезвычайно широкая и имеет четыре максимума. Волновое число, соответствующее центру этой полосы, на  $18 \text{ см}^{-1}$  больше волнового числа нулевой линии в инфракрасном спектре.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  приняты значения, полученные Герцбергом [152] ( $\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ ) по данным Беннета и Мейера [743] и Пиккуэртом и Томпсоном [3241] ( $\nu_1, \nu_2$ ). Принятые значения частот  $\text{CH}_3\text{Cl}$  приведены в табл. 147. Для частоты  $\nu_1$  приведено невозмущенное значение, определенное приближенно равным среднему арифметическому из наблюдаемых значений частот  $\nu_1 = 2967,8$  и  $2\nu_5 = 2879,2 \text{ см}^{-1}$  [3241], между которыми имеет место резонанс Ферми.

Чисто вращательный инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в области  $15\text{--}80 \text{ см}^{-1}$  исследовали Палик и Рао [3168]. Микроволновый спектр  $\text{CH}_3\text{Cl}$  изучался в работах [3967, 2472, 1825, 3727, 1245], в которых были измерены частоты, соответствующие переходам  $0 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 5 \rightarrow 6$ . Анализ микроволнового спектра позволил определить величину вращательной постоянной  $B_0$  для изотопных модификаций хлорметана, а также постоянную центробежного растяжения<sup>1</sup>. В работе Крейтчмана и Дейли [2472] были определены также вращательные постоянные  $B_0$  молекул  $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}^{37}$  в возбужденных колебательных состояниях (соответствующих  $\nu_3 = 1$  и  $\nu_6 = 1$ ) и вычислены значения постоянных  $\alpha_3^B$  и  $\alpha_6^B$ .

Значения вращательной постоянной  $B_0$ , определенные из инфракрасного спектра Пиккуэртом и Томпсоном [3241]:  $B_0(\text{CH}_3\text{Cl}^{35}) = 0,4432, B_0(\text{CH}_3\text{Cl}^{37}) = 0,4366 \text{ см}^{-1}$ , хорошо согласуются с более точными значениями, полученными из микроволнового спектра [3967]:  $B_0(\text{CH}_3\text{Cl}^{35}) = 0,443401, B_0(\text{CH}_3\text{Cl}^{37}) = 0,436572 \text{ см}^{-1}$ . Вращательная постоянная  $A_0 = 5,097 \text{ см}^{-1}$  вычислялась в работах [152, 1825] по интервалам между линиями в перпендикулярных полосах инфракрасного спектра ( $\nu_4, \nu_5, \nu_6$ ).

Для вычисления произведения моментов инерции  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в настоящем Справочнике использовались значения постоянных  $A_0$  и  $B_0 = C_0$ , найденные в результате исследования микроволнового и инфракрасного спектров в работах [3967, 152, 1825].

Структурные параметры молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  определялись по результатам электронографических исследований в работах [517, 665], а также вычислялись в работах [164, 2915, 2406] на основании значений вращательных постоянных, найденных при исследовании микроволнового и инфракрасного спектров. Наиболее точные значения структурных параметров  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , найденные по результатам электронографических исследований:  $r_{\text{C-H}} = 1,11 \pm 0,01, r_{\text{C-Cl}} = 1,783 \pm 0,03 \text{ \AA}, \angle \text{H-C-H} = 110 \pm 20^\circ$  [665], находятся в близком согласии со значениями соответствующих величин, вычисленными по микроволновым данным:  $r_{\text{C-H}} = 1,103 \pm 0,01, r_{\text{C-Cl}} = 1,782 \pm 0,003 \text{ \AA}, \angle \text{H-C-H} = 110^\circ 20' \pm 1^\circ$  [164].

**$\text{CH}_3\text{Br}$ .** Спектры бромметана исследовались во многих работах. Колебательные спектры  $\text{CD}_3\text{Br}, \text{CD}_2\text{HBr}$  и  $\text{CDH}_2\text{Br}$  исследовались в работах [4199, 3100, 1198, 4266].

Исследования спектров  $\text{CH}_3\text{Br}$ , выполненные до 1945 г., рассмотрены в монографиях Герцберга [152], Кольрауша [236] и Хиббена [2065]. В последующие годы колебательные спектры газообразного бромметана были исследованы в работах [1198, 4202, 4199, 3377, 1553, 990]. Полученные данные позволили достаточно надежно определить значения основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$ .

Значения основных частот  $\text{CH}_3\text{Br}$ , приведенные в монографии Герцберга [152], основаны на результатах исследований инфракрасного спектра газообразного бромметана, полученных Беннетом и Мейером [743] и Баркером и Плайлером [638]. Беннет и Мейер [743] на спектрометре с набором дифракционных решеток получили в широкой области инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{Br}$  и разрешили вращательную структуру полос  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$ . Баркер и Плайлер [638] провели точное измерение частоты  $\nu_3$ <sup>2</sup>. Герцбергом [152] было впервые указано, что между частотами  $\nu_1$  и  $2\nu_5$  молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$  должен иметь место резо-

<sup>1</sup> Теоретический расчет постоянных центробежного растяжения молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  был выполнен Чжаном и Деннисоном [1088].

<sup>2</sup> В работе [638] наблюдалось изотопное расщепление частоты  $\nu_3$  для молекул  $\text{CH}_3\text{Br}^{79}$  и  $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$ , равное  $1 \text{ см}^{-1}$ .

нанс Ферми. В дальнейшем наиболее обстоятельные исследования колебательных спектров  $\text{CH}_3\text{Br}$  в области основных частот были проведены Уэлшем с сотрудниками [4202] (спектр комбинационного рассеяния газа) и Уэйсманом с сотрудниками [4199] (инфракрасный спектр газа). В работах [3377, 990] при помощи спектрометров высокой дисперсии была исследована вращательная структура ряда полос, соответствующих составным частотам. Основные частоты молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$ , связанные с колебаниями групп  $\text{CH}_3$ , были определены также в работе [1318].

Уэйсман с сотрудниками [4199] на двухлучевом призмном спектрометре получили инфракрасный спектр газообразного бромметана в области  $600\text{—}3700\text{ см}^{-1}$  и частично разрешили вращательную структуру полос  $\nu_5$  и  $\nu_6$ . Измеренные длины волн линий в инфракрасном спектре  $\text{CH}_3\text{Br}$  в работе [4199] сравнены с результатами соответствующих измерений в работах [4202, 1198], и проведены расчеты, чтобы определить положение нулевых линий перпендикулярных полос  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  с использованием данных Беннета и Мейера [743].

Рекомендованные в работе [4199] значения основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 147. Для частоты  $\nu_1$  в табл. 147 приведено невозмущенное значение, приближенно определенное равным среднему арифметическому из наблюдаемых значений частот  $\nu_1$  ( $2972\text{ см}^{-1}$ ) и  $2\nu_5$  ( $2878\text{ см}^{-1}$ ).

Значения вращательных постоянных молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$   $A_0=5,06\text{ см}^{-1}$  и  $B_0=C_0=0,31\text{ см}^{-1}$  были определены Герцбергом [152] на основании анализа спектральных данных Беннета и Мейера [743]. В дальнейшем были исследованы чисто вращательные спектры изотопных модификаций молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  методом микроволновой спектроскопии, и определены с большой точностью соответствующие значения вращательной постоянной  $B_0$  и постоянных центробежного растяжения (см. [164, 416]). Значения вращательных постоянных  $A$  и  $B$  для возбужденных колебательных состояний молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$  найдены в работах [4199, 3377, 990] на основании анализа тонкой структуры соответствующих полос инфракрасного спектра.

В настоящем Справочнике для молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$  приняты следующие значения вращательных постоянных основного колебательного состояния:  $A_0 = 5,082\text{ см}^{-1}$  [152],  $B_0 = C_0 = 0,319160\text{ см}^{-1}$  (для  $\text{CH}_3\text{Br}^{79}$ ) [3967],  $B_0 = C_0 = 0,317947\text{ см}^{-1}$  (для  $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$ ) [2028]. Эти значения использованы для расчета произведения главных моментов инерции, приведенного в табл. 147.

Значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$  определялись при электронографических исследованиях [517] и по значениям вращательной постоянной  $B_0$  для изотопных модификаций молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$ , найденным при анализе микроволновых спектров [164, 1825, 2406, 2915]. Принятым в Справочнике значениям вращательных постоянных соответствуют следующие значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_3\text{Br}$ :  $r_{\text{C-H}} = 1,101$ ,  $r_{\text{C-Br}} = 1,938\text{ \AA}$ ,  $\angle\text{H-C-H} = 110^\circ 48'$  [164, 1825]. Полученные в работах [2915, 2406] по микроволновым данным значения структурных параметров  $\text{CH}_3\text{Br}$  согласуются с приведенными в пределах  $\pm 0,01\text{ \AA}$  для  $r_{\text{C-H}}$ ,  $\pm 0,002\text{ \AA}$  для  $r_{\text{C-Br}}$  и  $\pm 1^\circ$  для  $\angle\text{H-C-H}$ .

**$\text{CH}_3\text{J}$ .** Известно много исследований колебательных спектров йодметана. Наиболее обстоятельно исследован инфракрасный спектр газообразного йодметана. Спектр комбинационного рассеяния жидкого йодметана был получен рядом исследователей на приборах малой дисперсии. В спектре комбинационного рассеяния газообразного йодметана, полученном Боллом [628], удалось наблюдать полосы, соответствующие только основным частотам симметричных колебаний ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ). Колебательные спектры дейтерозамещенных йодметана не изучались.

Исследования колебательных спектров  $\text{CH}_3\text{J}$ , выполненные до 1945 г., рассмотрены Герцбергом [152], Кольраушем [236] и Хибеном [2065].

Инфракрасный спектр газообразного йодметана в области основных частот  $525\text{—}3130\text{ см}^{-1}$  исследован Беннетом и Мейером [743], Баркером и Плайлером [638], Лейгманом и Нильсеном [2516], Бернштейном, Кливлендом и Волзом [767]. Инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{J}$  в области составных частот и обертонов исследован Г. Герцбергом и Л. Герцберг [2028] ( $4000\text{—}11\,800\text{ см}^{-1}$ ) и Уиггинсом, Шаллом и Ранком [4266] ( $4550\text{—}6250\text{ см}^{-1}$ ). Полученные в этих работах данные позволили достаточно надежно определить значения основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$ . Однако они недостаточны для надежного определения констант ангармоничности и частот нормальных колебаний (см. примечание на стр. 498).

С наибольшим разрешением тонкой структуры полос инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{J}$  в области основных частот был получен в работах [743, 638, 2516], в которых использовались спектрометры с дифракционными решетками. Приведенные в монографии Герцберга [152] значения основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  основаны на данных из этих работ. Герцбергом [152] впервые указано, что между частотами колебаний  $\nu_1$  и  $2\nu_5$  молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  имеет место резонанс Ферми.

В более поздних работах [2729, 1549, 767] инфракрасный спектр  $\text{CH}_3\text{J}$  в области основных частот был получен с меньшим разрешением на призмных спектрометрах. В работах [2729, 1549] для основных частот молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  принимались значения, ранее полученные Лейгманом и Нильсеном [2516]. Бернштейн, Кливленд и Волз [767] получили инфракрасные спектры (газа и жидкости) и спектр комбинационного рассеяния (жидкости) двух образцов йодметана: обычного йодметана и йодметана с повышенным содержанием молекул  $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{J}$ . На основании полученных ими данных, а также данных Беннета, Мейера [743] и Лейгмана и Нильсена [2516] авторы работы [767] уточнили значения основных частот молекулы  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{J}$  и определили основные частоты  $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{J}$ . В работе [767], в частности, отмечается, что при определении значений частот  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  по данным [743, 2516] Герцбергом [152] была допущена небольшая неточность в расчетах.

В настоящем Справочнике для наблюдавшихся в спектрах основных частот  $\text{CH}_3\text{J}$  приняты значения, рекомендованные Бернштейном и др. [767]. Для частоты  $\nu_1$  в табл. 147 приведено невозмущенное значение, приближенно принятое равным среднему арифметическому из наблюдаемых значений частот  $\nu_1 = 2969,0 \text{ см}^{-1}$  [767] и  $2\nu_5 = 2861 \text{ см}^{-1}$  [152].

Значения вращательных постоянных  $A_0$  и  $B_0 = C_0$  молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  были определены Герцбергом [152] ( $5,07$  и  $0,28 \text{ см}^{-1}$ , соответственно) на основании анализа спектральных данных Беннета и Мейера [743]. В дальнейшем были исследованы чисто вращательные спектры изотопных модификаций молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  методом микроволновой спектроскопии и определены с большой точностью соответствующие значения вращательной постоянной  $B_0$  и постоянных центрбежного растяжения (см. [164, 416]).

Бернштейн, Кливленд и Волз [767] заново проанализировали вращательную структуру перпендикулярных полос ( $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ) молекул  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{J}$  и  $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{J}$  на основании данных, полученных при исследовании инфракрасного спектра в работах [743, 2516, 767] и с использованием значения  $B_0$ , найденного по микроволновым спектрам. В результате проведенного анализа в работе [767] были найдены значения  $A_0 = 5,09$  и  $5,07 \text{ см}^{-1}$  для молекул  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{J}$  и  $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{J}$ , соответственно, а также определены значения постоянных  $B_1$  и  $A_1$  для возбужденных колебательных состояний этих молекул, соответствующих частотам  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ .

В настоящем Справочнике для основного колебательного состояния молекулы  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{J}$  приняты следующие значения вращательных постоянных:  $A_0 = 5,09 \text{ см}^{-1}$  [767],  $B_0 = C_0 = 0,250216 \text{ см}^{-1}$  [1825], полученные в результате анализа тонкой структуры полос в инфракрасном ( $A_0$ ) и в микроволновом спектрах ( $B_0$ )<sup>1</sup>. Этим значениям вращательных постоянных соответствует приведенное в табл. 147 значение произведения главных моментов инерции  $\text{CH}_3\text{J}$ .

Значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  определялись по данным электронографических исследований [101, 100] и по результатам исследований микроволновых спектров изотопных модификаций молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  [164, 2915]. Принятым в настоящем Справочнике значениям вращательных постоянных  $\text{CH}_3\text{J}$  соответствуют следующие значения структурных параметров:  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,100$ ,  $r_{\text{C}-\text{J}} = 2,139 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 110^\circ 58'$ , вычисленные Горди, Симмонсом и Смитом [1825].

**$\text{CHF}_3$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого трифторметана исследовали Глоклер и Лидер [1778], Глоклер и Эджелл [1771], Ранк, Шалл и Пейс [3383] и газообразного — Классен и Нильсен [1118]. Инфракрасный спектр газообразного трифторметана в области  $500\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$  исследовали Прайс<sup>2</sup>, Плайлер и Бенедикт [3277], Рикс [3445], Морсильо,

<sup>1</sup> В 1959 г. было опубликовано сообщение о результатах исследования инфракрасного спектра  $\text{CH}_3\text{J}$  в области  $3333\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$  [990a]. В этой области удалось проанализировать вращательную структуру полосы  $\nu_2 + \nu_4$ , полученной при высоком разрешении ( $\cong 0,07 \text{ см}^{-1}$ ), и определить значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) постоянных:  $B'' = 0,25018$ ,  $B' = 0,24898$ ,  $D_k = 5,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $A' = 5,095$ ,  $\xi_4 = 0,052$ ,  $\nu_0 = 4302,15$ , предполагая  $A'' = 5,104 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Результаты исследования инфракрасного спектра  $\text{CHF}_3$ , выполненного Прайсом, опубликованы в работе Бернштейна и Герцберга [762].

Эрранс и Бердж [2946]. Отдельные полосы инфракрасного спектра  $\text{CHF}_3$  исследовали Эджелл и Мей [1459] ( $\nu_2$ ) и Уиггинс, Шалл и Ранк [4266] ( $2\nu_1$ ). Инфракрасный спектр  $\text{CHF}_3$  в области  $4000\text{--}14\,050\text{ см}^{-1}$  исследован Бернштейном и Герцбергом [762]. На приборах с высокой дисперсией инфракрасный спектр  $\text{CHF}_3$  был получен в работах [762, 4266], в которых проведено исследование вращательной структуры отдельных полос. Инфракрасный спектр  $\text{CDF}_3$  исследовали Поло и Вильсон [3294].

Отнесение частот, наблюдавшихся в спектрах молекулы  $\text{CHF}_3$ , проводилось в работах [1778, 1771, 3383, 1118, 3277, 762, 3445, 1459]. Разногласия вызвал только вопрос об отнесении частоты  $\nu_2$ , вследствие того, что полоса  $\nu_2$  накладывается на интенсивную полосу  $\nu_5$ . Прайс [762] и Рикс [3445] отождествили с частотой  $\nu_2$  центр полосы при  $1209\text{ см}^{-1}$ , руководствуясь формой контура этой полосы, тогда как в работах [3383, 3277, 1459] эта полоса отнесена к составной частоте  $\nu_3 + \nu_6$  и частота  $\nu_2$  определена равной  $1140$  [1459] или  $1150\text{ см}^{-1}$  [3277]. В спектре комбинационного рассеяния жидкого трифторметана Ранк, Шалл и Пейс [3383] определили центры полос  $\nu_2$  и  $\nu_5$  при  $1117$  и  $1160\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Классен и Нильсен [1118] в спектре комбинационного рассеяния газа наблюдали слабую полосу при  $1137\text{ см}^{-1}$ , отнесенную ими к частоте  $\nu_2$ . Частоту  $\nu_5$  в спектре комбинационного рассеяния газа Классен и Нильсен не наблюдали и приняли ее равной  $1152\text{ см}^{-1}$  на основании изучения инфракрасного спектра [762, 3277]. Эджелл и Мей [1459] предприняли специальное изучение инфракрасного спектра газообразного трифторметана в области предполагаемого расположения полосы  $\nu_2$ . Путем сравнения инфракрасных спектров газообразного трифторметана при разных температурах Эджелл и Мей [1459] пришли к выводу, что Q-ветвь полосы  $\nu_2$  расположена при  $1140\text{ см}^{-1}$ , тогда как P- и R-ветви расположены при  $1130$  и  $1152\text{ см}^{-1}$  соответственно. Центр полосы  $\nu_5$  они определили близким к  $1157\text{ см}^{-1}$ . В работе [1459] специально рассмотрен вопрос об отнесении полосы при  $1209\text{ см}^{-1}$  и найдено, что отнесение этой полосы к частоте  $\nu_2$ , предложенное Прайсом (см. [762]) и Риксом [3445], мало обосновано.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{CHF}_3$  приняты значения, основанные на данных, полученных в работах [1118, 3277, 3445, 1459]. Приведенные в табл. 147 значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  получены Классеном и Нильсеном [1118] при изучении спектра комбинационного рассеяния. Для частот  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  в табл. 147 приведены значения, полученные Риксом [3445] при изучении инфракрасного спектра.

При исследовании инфракрасного спектра проанализирована вращательная структура параллельных полос  $2\nu_1 + 2\nu_4$  и  $3\nu_1$  [762] и  $2\nu_1$  [4266] и определены значения постоянной  $B_0$ , равные  $0,34516$  [762] и  $0,3453\text{ см}^{-1}$  [4266]. Методом микроволновой спектроскопии в работах [1707, 1749, 1033] исследовались чисто вращательные спектры изотопных модификаций молекулы  $\text{CHF}_3$ . Для молекулы  $\text{C}^{12}\text{H}^{19}\text{F}_3$  эти исследования привели к значению  $B_0 = 0,34520\text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CHF}_3$  определялись в результате электронографических исследований [517, 2627] и вычислялись по значениям вращательной постоянной  $B_0$  [762, 1707]. При электронографических исследованиях молекулярной структуры  $\text{CHF}_3$  наиболее точные значения структурных параметров получены Брокуэем на основании использования сектор-микрофотометрического метода. Результаты, полученные Брокуэем, опубликованы в работах [2627, 2632, 2633]:  $r_{\text{C-F}} = 1,334 \pm 0,005\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-C} = 108^\circ 30' \pm 30'$ . Гхош, Трамбаруло и Горди [1707] вычислили структурные параметры молекулы  $\text{CHF}_3$  на основании значений вращательной постоянной  $B_0$  ее изотопных модификаций, найденных при анализе микроволнового спектра. В работе [1707] получены следующие значения структурных параметров  $\text{CHF}_3$ :  $r_{\text{C-F}} = 1,332$ ,  $r_{\text{C-H}} = 1,098\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-F} = 108^\circ 48'$ , которые использовались в настоящем Справочнике при вычислении произведения главных моментов инерции  $\text{CHF}_3$ , значение которого приведено в табл. 147.

$\text{CHCl}_3$ . Известно большое число исследований колебательных спектров жидкого трихлорметана и ряд исследований спектров газа, проведенных на спектральной аппаратуре малой и средней дисперсии. На приборе высокой дисперсии получена лишь полоса  $2\nu_1$  [4266], для которой проведен вращательный анализ тонкой структуры.

Краткий обзор исследований, выполненных до 1945 г., имеется в монографии Герцберга [152]. Обзор результатов исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого трихлорметана имеется в книгах Кольрауша [236], Хиббена [2065] и в работах [4388, 2726].

Результаты исследований инфракрасного спектра жидкого трихлорметана рассмотрены в работе Лисицы и Цященко [276]. В этой работе предложено отнесение полос в инфракрасном спектре жидкого трихлорметана, расположенных в области от 230 до 16 300  $см^{-1}$ .

Спектр комбинационного рассеяния газообразного трихлорметана исследовали Нильсен и Уорд [3093], Рао [3398] и Уэлш с сотрудниками [4202], а инфракрасный спектр — Дженкинс и Стрейли [2238], Мадиган с сотрудниками [2727], Плайлер и Бенедикт [3277], Гибиан и Мак-Кинни [1724] и Уиггинс с сотрудниками [4266].

Значения всех основных частот молекулы  $CHCl_3$  удалось определить в результате исследования спектра комбинационного рассеяния газа в работах [3093] и [4202]. С наибольшим разрешением спектр комбинационного рассеяния газообразного трихлорметана был получен Уэлшем с сотрудниками [4202], которые определили достаточно надежные значения основных частот  $CHCl_3$ , находящиеся в согласии со значениями этих величин, найденными другими исследователями. Значения частот  $\nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_6$ , найденные в работе [4202], являются более точными, чем найденные в других работах при исследовании спектра комбинационного рассеяния и инфракрасного спектра газообразного трихлорметана. Значения частот  $\nu_4 = 1218$  и  $\nu_1 = 3032$   $см^{-1}$ , найденные в работе [4202], практически совпадают с несколько более точными значениями  $\nu_4 = 1218,9$  и  $\nu_1 = 3034,4$   $см^{-1}$ , найденными Дженкинсом и Стрейли [2238] при изучении инфракрасного спектра.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $CHCl_3$  были приняты значения, найденные Уэлшем с сотрудниками [4202] при изучении спектра комбинационного рассеяния, которые приведены в табл. 147. Сравнение с аналогичными результатами других исследований спектра  $CHCl_3$  позволяет предполагать, что погрешность принятых значений основных частот колеблется в пределах от  $\pm 1$  до  $\pm 3$   $см^{-1}$ .

Колебательные спектры жидкого и газообразного дейтеротрихлорметана ( $CDCl_3$ ) исследовали Бернштейн и его сотрудники в работах [2728, 768].

Методами микроволновой спектроскопии в работах [1707, 3798, 4037, 4309] исследованы отдельные участки вращательных спектров ряда изотопных модификаций молекулы  $CHCl_3$  и определены с большой точностью соответствующие им значения вращательной постоянной  $B_0$  (см. также [164, 416]).

Структурные параметры молекулы  $CHCl_3$  определялись Брокуэем [100, 101] по результатам электронографических исследований и более точно в работах [1707, 4309] в результате вычислений, основанных на значениях вращательных постоянных изотопных модификаций молекулы  $CHCl_3$ , найденных при анализе микроволнового спектра. Гхош, Трамбаруло и Горди [1707], используя найденные по микроволновому спектру значения вращательной постоянной  $B_0$  молекул  $C^{12}HCl_3^{35}$ ,  $C^{12}HCl_3^{37}$  и  $C^{12}DCl_3^{35}$ , вычислили следующие значения структурных параметров молекулы  $CHCl_3$ :  $r_{C-H} = 1,073$ ,  $r_{C-Cl} = 1,767$  Å,  $\angle Cl - C - Cl = 110^\circ 24'$ , которые использованы в настоящем Справочнике для вычисления произведения главных моментов инерции  $CHCl_3$ , приведенного в табл. 147. Вульф [4309] вычислил значения  $r_{C-Cl}$  и  $\angle Cl - C - Cl$ , основываясь на полученных им значениях вращательных постоянных молекул  $CHCl_3^{35}$  и  $CHCl_3^{35}Cl^{37}$  и значениях  $r_{C-H} = 1,073$  Å, найденном в работе [1707]. Таким образом, Вульф нашел  $r_{C-Cl} = 1,762$  Å и  $\angle Cl - C - Cl = 110^\circ 55'$  в согласии со значениями соответствующих параметров, найденными в работе [1707].

**$CHBr_3$ .** Колебательные спектры жидкого трибромметана изучены многими исследователями. Обзор исследований спектра комбинационного рассеяния имеется в монографии Кольрауша [236] и Хиббена [2065]. В работе Мейстера, Россера и Кливленда [2849] рассмотрены результаты исследования спектра комбинационного рассеяния и инфракрасного спектра жидкого трибромметана, опубликованные до 1950 г., и дано сравнение с результатами, полученными авторами этой работы. В работе [2849] дана интерпретация колебательных спектров жидкого трибромметана и на основании рассмотрения результатов исследований этих спектров рекомендованы наиболее вероятные значения основных частот  $CHBr_3$ . Из проводившихся в дальнейшем исследований колебательных спектров жидкого трибромметана с точки зрения уточнения значений основных частот и их отнесения интерес пред-

<sup>1</sup> Вульфom [4309] для несимметричной молекулы  $CHCl_3^{35}Cl^{37}$  определены также значения постоянных  $A_0$  и  $C_0$ .

ставляет лишь исследование инфракрасного спектра  $\text{CHBr}_3$ , выполненное Плайлером и Бенедиктом [3277].

Инфракрасный спектр газообразного трибромметана был получен в области  $660\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  на приборах малой дисперсии Дженкинсом и Стрейли [2238] и Плайлером и Бенедиктом [3277]. В указанной области спектра расположены полосы  $\nu_1$  и  $\nu_4$ . Полосы, соответствующие другим основным частотам колебаний молекулы  $\text{CHBr}_3$ , расположены в более длинноволновой части инфракрасного спектра, исследованной лишь для жидкого трибромметана. Спектр комбинационного рассеяния газообразного трибромметана не исследовался.

Таким образом, об основных частотах молекулы  $\text{CHBr}_3$  имеется возможность судить преимущественно по колебательным спектрам жидкого трибромметана. Следует отметить однако, что при переходе от жидкости к газу наиболее заметное различие в значениях основных частот следует ожидать для частот  $\nu_1$  и  $\nu_4$ , соответствующих полносимметричному и деформационному колебаниям связи С—Н. Это различие по данным Плайлера и Бенедикта [3277] составляет  $18\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_1$  и  $7\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_4$ . Для остальных частот оно близко, по порядку величины, к погрешности определения их значений по колебательным спектрам жидкого трибромметана.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CHBr}_3$  приведены в табл. 147. Принятые значения частот  $\nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_6$  основаны на результатах исследований колебательных спектров жидкого трибромметана, приведенных в работах [2849, 3277]. Для частоты  $\nu_4$  в табл. 147 приведено значение, основанное на результатах измерений положения центра соответствующей полосы в инфракрасном спектре газообразного трибромметана [2238, 3277]. Значения частоты  $\nu_1$ , полученные в работах [2238] ( $\nu_1 = 3049,2\text{ см}^{-1}$ ) и [3277] ( $\nu_1 = 3058\text{ см}^{-1}$ ), не могут быть признаны надежными. Значение частоты  $\nu_1$ , полученное при исследованиях колебательных спектров жидкого трибромметана [2849, 3277], также нельзя считать установленным точно. С другой стороны, эта частота является характеристической для связи С—Н в молекулах  $\text{CHX}_3$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ . Руководствуясь этим, для частоты  $\nu_1$  молекулы  $\text{CHBr}_3$  принято значение, равное  $3035\text{ см}^{-1}$ , погрешность которого оценивается в  $\pm 20\text{ см}^{-1}$ .

Колебательные спектры  $\text{CDBr}_3$  исследовали Феригл, Кливленд, Бойер и Бернштейн [1553]. Более ранние исследования рассмотрены в работе [2849].

Вращательная постоянная  $B_0$  изотопных модификаций  $\text{CHBr}_3$  определена из микроволнового спектра [4282, 2459, 2011, 4281]. Используя значения вращательной постоянной  $B_0$  молекул  $\text{CHBr}_3^{79}$ ,  $\text{CHBr}_3^{81}$ ,  $\text{CDBr}_3^{79}$ ,  $\text{CDBr}_3^{81}$ , Вильямс, Кокс и Горди [4281] вычислили следующие значения структурных параметров молекулы трибромметана:  $r_{\text{C-H}} = 1,068 \pm 0,01$ ,  $r_{\text{C-Br}} = 1,930 \pm 0,003\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Br-C-Br} = 110^\circ 48'$ , которые использовались в настоящем Справочнике для вычисления произведения моментов инерции (см. табл. 147).

Электроннографическое исследование структуры  $\text{CHBr}_3$ , проведенное Леви и Брокуэем [2599], привело к значениям  $r_{\text{C-Br}} = 1,91\text{ \AA}$  и  $\angle \text{Br-C-Br} = 111^\circ$ .

$\text{CHJ}_3$ . Основные частоты молекулы  $\text{CHJ}_3$  известны на основании исследований колебательных спектров твердого трийодметана и его растворов в разных растворителях.

Отдельные полосы, соответствующие колебаниям молекулы  $\text{CHJ}_3$ , наблюдались в инфракрасном спектре растворов трийодметана в  $\text{CHCl}_3$  [1482],  $\text{CS}_2$  и  $\text{CCl}_4$  [3277, 3326] и в спектре суспензии  $\text{CHJ}_3$  в парафине [635]. Спектроскопическое исследование молекулярных монокристаллов трийодметана было проведено Хекстером и Чжэном [2063], исследовавших в широкой области поляризованный инфракрасный спектр, и Гуапироном и Матье [1835], исследовавших спектр комбинационного рассеяния. В работах [2063, 1835] было выполнено отнесение всех основных частот молекулы  $\text{CHJ}_3$ . Штамрейх и Форнерис [3837] изучили спектр комбинационного рассеяния растворов трийодметана в растворителях разной полярности [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ] и нашли, что частоты наиболее резких линий в спектрах разных растворов варьируются в пределах  $\pm 1\text{ см}^{-1}$ . Трудности изучения спектра комбинационного рассеяния  $\text{CHJ}_3$  связаны с фотохимической нестабильностью трийодметана и с наличием интенсивной флюоресценции продуктов разложения. Штамрейх и Форнерис указывают на относительную устойчивость трийодметана, растворенного в пиридине. Для возбуждения спектра комбинационного рассеяния в работе [3837] использо-

вались линии гелия  $\lambda = 5875,6$  и  $\lambda = 6678,2$  Å, так как для фотохимически нестабильных молекул предпочтительнее возбуждение в более длинноволновой области.

Полученные в работе [3837] значения основных частот  $\text{CHJ}_3$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 147. Значения частот  $\nu_6, \nu_3, \nu_5, \nu_4$ , полученные в работе [3837], в пределах  $3\text{--}5 \text{ см}^{-1}$  совпадают со значениями, приведенными в работах [3277, 2063, 1835]. Значения частот валентных полностью симметричных колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_1$ , соответственно, на 11 и  $60 \text{ см}^{-1}$  выше полученных из спектра кристаллического триэтилометана.

Молекулярная структура триэтилометана исследовалась методами рентгенографии [232] и электронографии [675, 2953, 100, 101]. Для длины связи C — J и валентного угла J—C—J получены следующие значения:  $r_{\text{C—J}} = 2,12 \pm 0,04$  Å [675, 100, 101],  $\angle \text{J—C—J} = 113^\circ$  [675],  $r_{\text{C—J}} = 2,16$  Å [2953].

Приведенное в табл. 147 значение для произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CHJ}_3$  вычислено в предположении тетраэдрического расположения связей и принятых в табл. 145 значений для длин связей C — H и C — J. Последние в пределах указанных на стр. 492 погрешностей согласуются с приведенными выше результатами электронографических определений структурных параметров молекулы  $\text{CHJ}_3$ .

**$\text{CF}_3\text{Cl}$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого трифторхлорметана исследовали Каховец и Вагнер [2318], Дельволль и Франсуа [1303, 1305]. Определенные этими авторами значения основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  близки к значениям этих величин, полученным позднее при исследовании колебательных спектров газа.

Инфракрасный спектр газообразного трифторхлорметана был получен на призменных спектрометрах Томпсоном и Темплом [3974] в области  $780\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$  и Плайлером и Бенедиктом [3277] в области  $400\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ . В этих работах дано отнесение полос  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и определены значения частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_4$  и  $\nu_5$ .

Спектр комбинационного рассеяния газообразного трифторхлорметана исследован Классеном [1117] при помощи трехпризмного спектрографа. На спектрометре меньшей дисперсии и с применением менее совершенной методики регистрации спектр комбинационного рассеяния  $\text{CF}_3\text{Cl}$  был получен также Тейлором [3955]. Для основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  в работах [1117, 3955] получены практически совпадающие значения. Однако значения частот  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , найденные Классеном [1117], должны быть признаны более точными по указанным выше причинам. В частности, Классену удалось наблюдать отдельно два максимума полосы  $\nu_3$ , соответствующие изотопным молекулам  $\text{CF}_3\text{Cl}^{37}$  и  $\text{CF}_3\text{Cl}^{35}$ , тогда как Тейлором такое разрешение не было достигнуто.

На основании сопоставления всех данных, полученных для основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  в работах [3974, 3277, 1117, 3955], произведен выбор значений этих величин, принятых в настоящем Справочнике. При этом учитывалось то обстоятельство, что полосы  $\nu_1$  и  $\nu_4$  значительно более резкие в инфракрасном спектре  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , чем в спектре комбинационного рассеяния, ввиду чего найденные по инфракрасному спектру значения центров этих полос более надежны, чем найденные по спектру комбинационного рассеяния. Приведенные в табл. 147 значения для частот  $\nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_6$  получены Классеном [1117] при исследовании спектра комбинационного рассеяния, а значения частот  $\nu_1$  и  $\nu_4$  получены Плайлером и Бенедиктом [3277] при исследовании инфракрасного спектра.

Чисто вращательный спектр молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  исследован методом микроволновой спектроскопии Колсом и Хьюзом [1156], которые определили значения вращательной постоянной  $B_0$  для  $\text{CF}_3\text{Cl}^{35}$  ( $0,111262 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{CF}_3\text{Cl}^{37}$  ( $0,108458 \text{ см}^{-1}$ ). На основании этих данных Колс и Хьюз вычислили длины связей C — F ( $1,323$  Å) и C — Cl ( $1,765$  Å) в молекуле  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , предположив, что все углы между связями тетраэдрические. В дальнейшем Шеридан и Горди [3704] заново вычислили по значениям  $B_0$  для  $\text{CF}_3\text{Cl}^{35}$  и  $\text{CF}_3\text{Cl}^{37}$ , найденным в работе [1156], длины связей C — F ( $1,328 \pm 0,005$  Å) и C — Cl ( $1,740 \pm 0,018$  Å), приняв  $\angle \text{F—C—F} = 108 \pm 1^\circ$  на основании электронографических данных и найденных ими по микроволновым спектрам структурных параметров молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$  и  $\text{CF}_3\text{CN}$ .

Значения структурных параметров молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  определялись также на основании результатов электронографических исследований [877, 665]. Боуэн [877], применяя визуальный метод анализа электронограммы с 11 максимумами, получил следующие значения структурных параметров  $\text{CF}_3\text{Cl}$ :  $r_{\text{C—F}} = 1,323 \pm 0,032$ ,  $r_{\text{C—Cl}} = 1,747 \pm 0,04$  Å,  $\angle \text{F—}$

— C — F = 108°30'. Бартелл и Брокуэй [665], применяя сектор-микрофотометрическую методику, получили существенно более точные данные о структуре  $\text{CF}_3\text{Cl}$ :  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,328 \pm \pm 0,002$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,751 \pm 0,004$  Å,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 108^\circ 36' \pm 24'$ . В работе [665] было показано, что найденные в результате электронографических измерений значения структурных параметров молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  находятся в прекрасном согласии со значениями этих величин, вычисленными по вращательным постоянным  $B_0$  молекул  $\text{CF}_3\text{Cl}^{35}$  и  $\text{CF}_3\text{Cl}^{37}$ , найденным Колсом и Хьюзом [1156], если принять  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 108^\circ 36'$ .

Приведенное в табл. 147 значение для произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CF}_3\text{Cl}$  вычислено по структурным параметрам, найденным Бартеллом и Брокуэем [665].

**$\text{CF}_3\text{Br}$ .** Инфракрасный спектр газообразного трифторбромметана исследовали на призмных спектрометрах Плайлер и Аккуиста [3271] в области 330—5000  $\text{cm}^{-1}$ , Поло и Вильсон [3293] — в области 625—4000  $\text{cm}^{-1}$  и Мак-Ги, Кливленд и др. [2705, 2706] — в области 400—2220  $\text{cm}^{-1}$ . Данное этими исследователями отнесение наблюдавшихся полос в дальнейшем было уточнено и дополнено исследованиями инфракрасного спектра газообразного трифторбромметана и спектра комбинационного рассеяния жидкого трифторбромметана, выполненными Эджеллом и Мейем [1460, 1458], и исследованием спектра комбинационного рассеяния газообразного трифторбромметана, выполненным Тейлором [3955].

Полный набор значений основных частот колебаний молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  получен в исследованиях спектров комбинационного рассеяния [1460, 3955]. Наименьшие по величине основные частоты  $\nu_6$  и  $\nu_3$  при исследовании инфракрасного спектра не наблюдались<sup>1</sup>; в работах [3293, 2705, 1460] они были вычислены по частотам соответствующих обертонов. Тем не менее найденные в упомянутых выше исследованиях значения соответствующих основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  различаются незначительно. Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  приведены в табл. 147. Для частот  $\nu_6$  и  $\nu_3$  приняты значения, полученные Эджеллом и Мейем [1460] и Тейлором [3955] при исследовании спектров комбинационного рассеяния трифторбромметана. Для частоты  $\nu_5$  принято значение, полученное Поло и Вильсоном [3293] при исследовании инфракрасного спектра газа и Эджеллом и Мейем [1460] при исследовании спектра комбинационного рассеяния жидкости. Значения частоты  $\nu_5$ , полученные в других исследованиях колебательных спектров  $\text{CF}_3\text{Br}$ , отличаются от принятого в пределах  $\pm 2$   $\text{cm}^{-1}$ . Для частоты  $\nu_2$  принято значение, найденное в спектре комбинационного рассеяния газа Тейлором [3955] на трехпризмном спектрометре с дисперсией в 15 Å/мм. Плайлер и Аккуиста [3271] и Эджелл и Мей [1460] в инфракрасном спектре газа нашли Q-ветвь этой полосы при 761  $\text{cm}^{-1}$ . Принятые в табл. 147 значения для частот  $\nu_4$  и  $\nu_1$  определены Эджеллом и Мейем [1460] и Плайлером и Аккуистой [3271] при исследовании инфракрасного спектра газа. Погрешности принятых значений основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  могут быть оценены в  $\pm 3$   $\text{cm}^{-1}$ .

Исследование чисто вращательного спектра молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  методами микроволновой спектроскопии было проведено Шербо, Притчардом и Мадисоном [3692] и Шериданом и Горди [3704]. В указанных исследованиях были определены с большой точностью значения вращательной постоянной  $B_0$  молекул  $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$  (0,699836  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{CF}_3\text{Br}^{81}$  (0,693312  $\text{cm}^{-1}$ ). На основании этих данных Шеридан и Горди [3704] определили следующие значения структурных параметров молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$ :  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,330 \pm 0,005$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,908 \pm 0,018$  Å,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 108 \pm 1^\circ$ , которые использованы в настоящем Справочнике для расчета произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  (см. табл. 147).

Структурные параметры молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  определялись также Боуэном [877] и Андерсоном [552] на основании результатов проведенных ими электронографических исследований. Полученные в этих работах значения структурных параметров  $\text{CF}_3\text{Br}$  ( $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,343 \pm \pm 0,01$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,911 \pm 0,033$  Å,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 109,5 \pm 2^\circ$  [877] и  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,325 \pm \pm 0,005$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,910 \pm 0,06$  Å,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 109,2 \pm 0,5^\circ$ ) находятся в согласии между собой и со значениями, найденными Шериданом и Горди [3704].

**$\text{CF}_3\text{I}$ .** Инфракрасный спектр газообразного трифторйодметана исследовался в работах [3271, 2706, 3293, 2705, 1460, 1452]. Спектр комбинационного рассеяния исследован только для жидкого трифторйодметана в работах [1460, 3955].

<sup>1</sup> Частоту  $\nu_3$  наблюдали в инфракрасном спектре  $\text{CF}_3\text{Br}$  только Плайлер и Аккуиста [3271], которые нашли ее равной 348  $\text{cm}^{-1}$ .

Основные частоты  $\nu_3$  и  $\nu_6$  в инфракрасном спектре  $\text{CF}_3\text{J}$  непосредственно не наблюдались. Значения этих частот были оценены по обертонам и составным частотам равными  $286 \text{ см}^{-1}$  [1460, 2705] и  $290 \text{ см}^{-1}$  [3293] для  $\nu_3$  и  $265 \text{ см}^{-1}$  [1460, 3293] и  $260 \text{ см}^{-1}$  [2705] для  $\nu_6$ . Эти значения в пределах  $2 \text{ см}^{-1}$  совпадают с найденными по спектру комбинационного рассеяния жидкого  $\text{CF}_3\text{J}$ . Значения других основных частот, полученные в работах разных авторов, хорошо согласуются между собой.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{CF}_3\text{J}$  приняты значения, определенные Эджеллом и Мейем [1460] по инфракрасному спектру газообразного трифторидметана (см. табл. 147).

Чисто вращательный спектр молекулы  $\text{C}^{12}\text{F}_3^{19}\text{J}^{129}$  исследован методами микроволновой спектроскопии Шериданом и Горди [3704] и Стерзером [3849], которыми было определено значение вращательной постоянной  $B_0 = 1523,23 \text{ Мгц}$  или  $0,0508093 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CF}_3\text{J}$  впервые были определены Шериданом и Горди [3704] на основании результатов исследования микроволновых спектров  $\text{CF}_3\text{J}$  и других соединений. В работе [3704] для  $\text{CF}_3\text{J}$  было принято  $r_{\text{C-F}} = 1,332 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-F} = 108 \pm 1^\circ$  и на основании приведенного выше значения  $B_0$  вычислено  $r_{\text{C-J}} = 2,134 \pm 0,016 \text{ \AA}$ . Эти значения структурных параметров вскоре были подтверждены результатами электронографических исследований, выполненных Боуэном [877] ( $r_{\text{C-F}} = 1,328 \pm 0,026$ ,  $r_{\text{C-J}} = 2,122 \pm 0,037 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-F} = 108^\circ 18' \pm 2^\circ$ ), Андерсоном [552] ( $r_{\text{C-F}} = 1,332 \pm 0,004$ ,  $r_{\text{C-J}} = 2,130 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-F} = 108,3 \pm 1^\circ$ ) и Вапом и Шумейкером [4316] ( $r_{\text{C-F}} = 1,334$ ,  $r_{\text{C-J}} = 2,137 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-F} = 108^\circ 12'$ ). В работе [4316] использовались вращающийся сектор и значение постоянной  $B_0$ , найденное по микроволновому спектру.

В Справочнике для  $\text{CF}_3\text{J}$  приняты значения структурных параметров, которые найдены Шериданом и Горди [3704]; по этим параметрам вычислено произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{CF}_3\text{J}$ , приведенное в табл. 147.

**$\text{CFCl}_3$ .** Спектр комбинационного рассеяния газообразного фтортрихлорметана исследован Классеном [1117] и жидкого — Дельволлем и Франсуа [1303], Глоклером и Лидером [1774] и Цитловым, Кливлендом и Мейстером [4388].

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{CFCl}_3$ , полученный на призменных спектрометрах, исследован в области  $300\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$  [3974, 3277, 769]. В работах Томпсона и Темпла [3974], Бернштейна, Цитлова и Кливленда [769] измерены основные частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Плайлеру и Бенедикту [3277] удалось измерить в инфракрасном спектре  $\text{CFCl}_3$  две низкие частоты  $\nu_3$  и  $\nu_5$ . Основная частота  $\nu_6$  определена только по спектру комбинационного рассеяния.

Значения основных частот  $\text{CFCl}_3$ , найденные разными авторами при исследованиях инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния, согласуются в пределах  $75 \text{ см}^{-1}$ . В настоящем Справочнике приняты значения основных частот  $\text{CFCl}_3$ , рекомендованные Классеном [1117] (см. табл. 147).

Микроволновой спектр  $\text{CFCl}_3$  исследовали Лонг, Вильямс и Уэтерли [2643]. На основании измеренных с очень высокой точностью частот чисто вращательных переходов молекул  $\text{CFCl}_3^{35}$  ( $J = 1 \rightarrow 2$ ) и  $\text{CFCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$  ( $J_\tau = 1_0 \rightarrow 2_1$  и  $J_\tau = 1_{-1} \rightarrow 2_0$ ) эти авторы вычислили значения вращательных постоянных  $A_0$  и  $B_0$  этих молекул (для  $\text{CFCl}_3^{35}$   $A_0 = B_0 = 2465,39 \text{ Мгц} = 0,0822364 \text{ см}^{-1}$  и для  $\text{CFCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$   $A_0 = 2463,22 \text{ Мгц} = 0,0821640 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0 = 2398,50 \text{ Мгц} = 0,0800052 \text{ см}^{-1}$ ).

Структурные параметры молекулы  $\text{CFCl}_3$  определялись на основании анализа результатов электронографических исследований [955, 956, 4333] и исследования микроволнового спектра [2643]. В этих работах получены идентичные значения для длины связи  $\text{C—Cl}$  ( $1,76 \text{ \AA}$ ), но разные значения для длины связи  $\text{C—F}$  и угла  $\text{Cl—C—Cl}$ . Электронографические исследования привели к значениям  $r_{\text{C-F}} = 1,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$  [955, 956] и  $1,44 \pm 0,04 \text{ \AA}$  [4333] и к значениям  $\angle \text{Cl—C—Cl} = 111,5 \pm 1^\circ$  [955, 956] и  $113^\circ 18'$  [4333]. Между тем результаты исследования микроволнового спектра  $\text{CFCl}_3$  [2643] привели к значениям  $r_{\text{C-F}} = 1,33 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{Cl—C—Cl} = 109^\circ 40'$ . Полученное в работе [2643] значение длины связи  $\text{C—F}$  в молекуле  $\text{CFCl}_3$  не более достоверно, чем значения, найденные в результате электронографических исследований. Для нахождения значения  $r_{\text{C-F}}$  в работе [2643]

была использована слабая зависимость от этой величины постоянных  $A_0$  и  $B_0$  молекулы  $\text{CFCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$  и предположение об идентичности структурных параметров молекул  $\text{CFCl}_3^{35}$  и  $\text{CFCl}_3^{37}$ . Последнее предположение было бы строгим, если были бы известны равновесные значения вращательных постоянных. Для молекул галоидозамещенных метана с одним атомом фтора характерна длина связи  $\text{C}-\text{F}$ , равная 1,38 Å (см. табл. 145). Поэтому наиболее удовлетворительными следует признать значения структурных параметров молекулы  $\text{CFCl}_3$ , найденные в результате электронографического исследования Брокузем [955, 956]:  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,40 \pm 0,04$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,76 \pm 0,02$  Å,  $\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} = 111,5 \pm 1^\circ$ .

Приведенное в табл. 147 значение произведения главных моментов инерции  $\text{CFCl}_3$ , вычислено на основании использования найденного в работе [2643] значения вращательной постоянной  $B_0$  молекулы  $\text{CFCl}_3^{35}$  (при вычислении  $I_A = I_B$ ) и значений структурных параметров, полученных Брокузем [955, 956] (при вычислении  $I_C$ ).

**CFBr<sub>3</sub>.** Значения основных частот молекулы  $\text{CFBr}_3$  известны на основании работы Дельволля и Франсуа [1303], изучавших спектр комбинационного рассеяния жидкого трибромфторметана. Правильность отнесения частот, выполненного в работе [1303], подтверждается поляризационными измерениями, сравнением с основными частотами других фтор- и бромзамещенных метана, а также расчетом частот по силовым постоянным, выполненным в работе [2849]. Найденные в работе [1303] значения основных частот молекулы  $\text{CFBr}_3$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 147.

Электронографическое исследование строения молекулы  $\text{CFBr}_3$  было проведено Ваутерсом и Амтинном [4333], которые нашли  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,44 \pm 0,06$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,91 \pm 0,02$  Å,  $\angle \text{Br}-\text{C}-\text{Br} = 113^\circ 48'$ . Методика электронографического исследования молекулярной структуры  $\text{CFBr}_3$  в работе [4333] была несовершенной, ввиду чего полученные в этой работе значения структурных параметров  $\text{CFBr}_3$  не точны. Полученные впоследствии более надежными методами данные о структурных параметрах молекул галоидозамещенных метана позволяют определить более удовлетворительные значения этих величин для  $\text{CFBr}_3$ . При вычислении произведения главных моментов инерции  $\text{CFBr}_3$ , приведенного в табл. 147, предполагалось, что углы между связями в молекуле  $\text{CFBr}_3$  тетраэдрические и длины связей  $\text{C}-\text{F}$  и  $\text{C}-\text{Br}$  равны (см. табл. 145):  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,38 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,93 \pm 0,03$  Å.

**CCl<sub>3</sub>Br.** Колебательный спектр  $\text{CCl}_3\text{Br}$  исследован только для жидкого трихлорбромметана и его растворов. Спектр комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_3\text{Br}$  исследовали Ваутерс [4332], Дельволль и Франсуа [1302], Цитлов, Кливленд и Мейстер [4388]. Инфракрасный спектр  $\text{CCl}_3\text{Br}$  изучен в области 300—2300  $\text{cm}^{-1}$  в работах [2582, 3277, 2726].

Значения основных частот молекулы  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , полученные разными авторами, согласуются в пределах 10  $\text{cm}^{-1}$ . Не отдавая предпочтения какой-либо одной работе, в Справочнике принимаются средние значения основных частот, полученные в работах [3277, 2726, 4388, 1302] (см. табл. 147). Следует указать на возможность резонанса Ферми между частотами  $\nu_2 + \nu_5$  и  $\nu_4$ , отмеченную Цитловым и др. [4388].

Структурные параметры молекулы  $\text{CCl}_3\text{Br}$  определялись в результате электронографических исследований [1057, 61]. В работе [1057] получены менее точные значения этих величин, чем в работе [61]. В последней работе, выполненной Акишиным и др. в предположении, что  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,76$  Å, было получено  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,93 \pm 0,02$  Å и  $\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} = 109,5 \pm 2^\circ$ . Эти значения структурных параметров  $\text{CCl}_3\text{Br}$  принимаются в настоящем Справочнике с учетом, что неточность принятого в работе [61] значения  $r_{\text{C}-\text{Cl}}$  составляет  $\pm 0,01$  Å, вследствие чего неточности приведенных значений  $r_{\text{C}-\text{Br}}$  и  $\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  составляют  $\pm 0,03$  Å и  $\pm 2,5^\circ$ , соответственно. Рекомендованные в работе [61] значения структурных параметров  $\text{CCl}_3\text{Br}$  использованы для вычисления произведения моментов инерции, значение которого приведено в табл. 147.

**CClBr<sub>3</sub>.** Спектр комбинационного рассеяния [2582, 1302, 2849] и инфракрасный спектр [2582, 3285, 2849] были получены только для жидкого трибромхлорметана и для его растворов в  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Инфракрасный спектр  $\text{CClBr}_3$  был исследован в области волновых чисел, больших 300  $\text{cm}^{-1}$ , вследствие чего частоты  $\nu_3$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$  в инфракрасных спектрах жидкого трибромхлорметана и его растворов не наблюдались.

В спектре комбинационного рассеяния  $\text{CClBr}_3$  было найдено шесть интенсивных линий, которые Дельволль и Франсуа [1302] отождествили с шестью основными частотами. Однако, согласно расчетам, выполненным Симаноути [3725] и Мейстером и Волзом [2850], две основные частоты<sup>1</sup> должны иметь значения, близкие к  $211 \text{ см}^{-1}$ . Мейстер, Россер и Кливленд [2849] отмечают большую ширину линии при  $211 \text{ см}^{-1}$  и аномально большое для полносимметричного колебания значение степени деполаризации этой линии. Вследствие всего этого Мейстер, Россер и Кливленд приписали значение  $211 \text{ см}^{-1}$  основным частотам  $\nu_3 (A_1)$  и  $\nu_5 (E)$ . Линию, наблюдаемую в спектре комбинационного рассеяния при  $269 \text{ см}^{-1}$ , авторы работы [2849] отождествили с частотой обертона  $2\nu_6$ . Значения основных частот  $\text{CClBr}_3$ , рекомендованные в работах [2849, 2850], приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 147.

Экспериментальные определения структурных параметров и вращательных постоянных молекулы  $\text{CClBr}_3$  не производились.

Произведение главных моментов инерции  $\text{CClBr}_3$ , приведенное в табл. 147, вычислено на основании следующих значений структурных параметров:  $r_{\text{C-Cl}} = 1,77 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{C-Br}} = 1,93 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Br-C-Br} = \angle \text{Cl-C-Br} = 109^\circ 28' \pm 4'$  (см. табл. 145).

#### § 64. МОЛЕКУЛЫ ТИПА $\text{CX}_2\text{Y}_2$

Молекулы галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_2\text{Y}_2$  относятся к точечной группе симметрии  $C_{2v} (\sigma = 2)$  и являются асимметричными волчками. Такие молекулы имеют девять основных частот: четыре частоты полносимметричных колебаний типа  $A_1 (\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$ , одну частоту антисимметричного колебания типа  $A_2 (\nu_5)$ , две частоты колебаний типа  $B_1 (\nu_6, \nu_7)$  и две частоты типа  $B_2 (\nu_8, \nu_9)$ . Все колебания невырожденные. В спектре комбинационного рассеяния активны все девять основных частот, в инфракрасном спектре активны все частоты, кроме частоты  $\nu_5$ . В спектре комбинационного рассеяния колебаниям типа  $A_1$  соответствуют поляризованные линии, другим колебаниям — деполаризованные.

Из галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_2\text{Y}_2$  в настоящем Справочнике не рассматриваются лишь  $\text{CCl}_2\text{J}_2$  и  $\text{CBr}_2\text{J}_2$  вследствие неизученности и нестабильности этих соединений.

**$\text{CH}_2\text{F}_2$ .** Инфракрасный спектр газообразного дифторметана изучали Стюарт и Нильсен [3865] в области  $1000\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ , Плайлер и Бенедикт [3277] — в области  $408\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$  и Порто [3310] — в области  $4000\text{—}10\,000 \text{ см}^{-1}$ . Спектр комбинационного рассеяния жидкого дифторметана исследовали Ранк, Шалл и Пейс [3383], Дельволль и Франсуа [1305], Глоклер и Лидер [1775] и Вагнер [4124]. Спектр комбинационного рассеяния газообразного дифторметана не изучался. Колебательные спектры дейтерозамещенных дифторметана также не изучались. Основные частоты молекул  $\text{CHDF}_2$  и  $\text{CD}_2\text{F}_2$  были вычислены Мейстером и др. [2848] на основании использования силовых постоянных, найденных по основным частотам молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и других молекул галоидозамещенных метана.

Стюарт и Нильсен [3865] на приборах с дифракционными решетками Вуда разрешили вращательную структуру полос  $\nu_4, \nu_6, \nu_7, \nu_8$  и  $\nu_9$  молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и определили положение центров этих полос. Вследствие частичного перекрытия полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  другими полосами положение их центров Стюарт и Нильсен определили менее точно. Частоты  $\nu_5 = 1262$  и  $\nu_2 = 1508 \text{ см}^{-1}$  в работе [3865] приняты на основании данных [3383] о спектре комбинационного рассеяния, так как в инфракрасном спектре соответствующие полосы не наблюдались. Полоса при  $1508 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная на основании поляризационных измерений Ранка, Шалла и Пейса [3383] к полносимметричному колебанию, должна быть активной в инфракрасном спектре. Плайлер и Бенедикт [3277] отмечают, что эта полоса, вероятно, в инфракрасном спектре малоинтенсивна и маскируется в этой области поглощением водяного пара. Линия  $1262 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния [3383] сильно деполаризована и отнесена к частоте  $\nu_5$ , неактивной в инфракрасном спектре. Плайлер и Бенедикт [3277] наблюдали слабую полосу при  $1262 \text{ см}^{-1}$  и объяснили это нарушением правила отбора либо из-за кориолисова взаимодействия  $\nu_5$  и  $\nu_7$ , либо из-за сильного межмолекулярного взаимодействия. Отнесение частот, принятое в работах [3277, 3383], подтверждается расчетом частот  $\text{CH}_2\text{F}_2$  по силовым постоянным [2848].

<sup>1</sup> Эти частоты связаны с полносимметричным и с дважды вырожденным колебаниями.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  приведены в табл. 148. Для  $\nu_2$  и  $\nu_5$  приняты значения, найденные Ранком и др. [3383] при исследовании спектра комбинационного рассеяния жидкого дифторметана, а для остальных основных частот — значения, найденные Стюартом и Нильсеном [3865] при исследовании инфракрасного спектра газообразного дифторметана.

Приближенный анализ вращательной структуры полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{F}_2$  был проведен Стюартом и Нильсеном [3865] и Порто [3310]. Чисто вращательные переходы молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в основном колебательном состоянии были проанализированы Лайдом

Таблица 148

Принятые значения молекулярных постоянных галогензамещенных метана типа  $\text{CX}_2\text{Y}_2$   
( $\sigma = 2$ )

| Молекула                  | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $I_A I_B I_C$                 |
|---------------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------------------------|
|                           | $\text{см}^{-1}$ |         |         |         |         |         |         |         |         | $10^{-117} (\text{г см}^2)^3$ |
| $\text{CH}_2\text{F}_2$   | 2949             | 1508    | 1116    | 528,6   | 1262    | 3015,2  | 1176,1  | 1435,4  | 1089,7  | 122,58                        |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  | 2995,7           | 1430,1  | 712,9   | 281,5   | 1153    | 3040    | 893     | 1262    | 748     | 1870,5                        |
| $\text{CH}_2\text{Br}_2$  | 3008             | 1402    | 591     | 174     | 1091    | 3061    | 810     | 1195    | 648     | 15998                         |
| $\text{CH}_2\text{J}_2$   | 2967             | 1350    | 486     | 121     | 1030    | 3050    | 716     | 1107    | 572     | 74877                         |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  | 1098             | 667,2   | 454,2   | 261,5   | 322     | 922     | 435,3   | 1159    | 447,4   | 25848                         |
| $\text{CF}_2\text{Br}_2$  | 1090             | 623     | 340     | 165     | 282     | 1153    | 367     | 831     | 330     | 169320                        |
| $\text{CF}_2\text{J}_2$   | —                | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | 676170                        |
| $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ | 746              | 380     | 242     | 154     | 175     | 698     | 230     | 781     | 262     | 582650                        |

[2610, 2609] по микроволновому спектру. Найденные Лайдом [2610] значения вращательных постоянных ( $A_0 = 1,63908$ ,  $B_0 = 0,35371$ ,  $C_0 = 0,30851 \text{ см}^{-1}$ ) использованы для вычисления произведения главных моментов инерции  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , значение которого приведено в табл. 148.

Структурные параметры молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  были рассчитаны Лайдом [2610] на основании результатов анализа микроволнового спектра  $\text{C}^{12}\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{C}^{13}\text{H}_2\text{F}_2$ :  $r_{\text{C-F}} = 1,358 \pm 0,001$ ,  $r_{\text{C-H}} = 1,092 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F-C-F} = 108^\circ 17' \pm 6'$ ,  $\angle \text{H-C-H} = 111^\circ 52' \pm 25'$ . Близкие значения  $r_{\text{C-F}}$  и  $\angle \text{F-C-F}$  были найдены при электронографических исследованиях структуры молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в работах [2627, 1941] и на основании анализа вращательной структуры полос в инфракрасном спектре [3310].

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Колебательные спектры газообразного дихлорметана исследовали Плайлер и Бенедикт [3277, 3278] (инфракрасный спектр) и Нильсен и Уорд [3093], Рао [3398], Уэлш и др. [4202] (спектр комбинационного рассеяния). Результаты исследований колебательных спектров жидкого дихлорметана, выполненных до 1945 г., рассмотрены в монографии Герцберга [152]. Колебательные спектры дейтерозамещенных дихлорметана не изучались.

В ранних исследованиях спектра комбинационного рассеяния газообразного дихлорметана, выполненных Нильсеном и Уордом [3093] и Рао [3398], наблюдались лишь три полосы, соответствующие частотам  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Различия в значениях частот  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , найденных в этих работах, не превосходят  $5 \text{ см}^{-1}$ , тогда как различие в значениях частоты  $\nu_1$  составляет  $14 \text{ см}^{-1}$ . Более совершенное исследование спектра комбинационного рассеяния газообразного дихлорметана было выполнено Уэлшем, Крауфордом, Томасом и Лавом [4202]. Они наблюдали полосы, соответствующие восьми основным частотам  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (не наблюдалась лишь полоса  $\nu_8$ ), и исследовали форму контуров полос, что в связи с результатами поляризационных измерений позволило уточнить отнесение полос к частотам колебаний молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Точность определения значений основных частот  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  авторы работы [4202] оценивают от  $\pm 0,4$  до  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

Плайлер и Бенедикт исследовали инфракрасный спектр газообразного дихлорметана области  $500-5000 \text{ см}^{-1}$  на призменном спектрометре [3277] и в области  $4340-6250 \text{ см}^{-1}$  —

на спектрометре с дифракционной решеткой [3278]. В работе [3277] были определены значения всех основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  по спектру жидкости и значения частот  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_9$  — по спектру газа. Последние не точны, так как отличаются от значений соответствующих частот, определенных в работах [3097, 3398, 4202] по спектру комбинационного рассеяния газообразного дифторметана, на  $10\text{—}30\text{ см}^{-1}$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приведены в табл. 148. Для частоты  $\nu_8$  принято значение, найденное Плайлером и Бенедиктом [3277] при исследовании инфракрасного спектра жидкого дифторметана. Для остальных частот приняты значения, найденные Уэлшем и др. [4202] при исследовании спектра комбинационного рассеяния газообразного дифторметана.

На основании исследования вращательной структуры полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в области  $4340\text{—}6250\text{ см}^{-1}$  Плайлер и Бенедикт [3278] определили величину  $A''$  —  $B'' + C'' = 0,955\text{ см}^{-1}$ .

Значения вращательных постоянных семи изотопных модификаций молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с большой точностью были определены Майерсом и Гуинном [3015] на основании тщательного исследования микроволнового спектра. Используя всю совокупность этих данных, Майерс и Гуинн вычислили значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отобрали при помощи графиков такую совокупность значений этих параметров, которая бы в наименьшей степени зависела через посредство нулевых колебаний от характера изотопного замещения. Найденные таким образом в работе [3015] эффективные значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  равны:  $r_{\text{C—Cl}} = 1,7724 \pm 0,0005$ ,  $r_{\text{C—H}} = 1,068 \pm 0,005\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl—C—Cl} = 111^\circ 47' \pm 1'$ ,  $\angle \text{H—C—H} = 112^\circ 0' \pm 20'$ . Эти значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  находятся в согласии с результатами электронографических исследований молекулярной структуры дихлорметана [100, 101]:  $r_{\text{C—Cl}} = 1,77 \pm 0,02\text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl—C—Cl} = 112 \pm 2^\circ$ . Найденное в работе [3015] по вращательным постоянным изотопных модификаций  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  значение валентного угла  $\text{Cl—C—Cl}$  подтверждено Майерсом и Гуинном расчетами, основанными на использовании корреляции между структурой молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^{35}$  и  $\text{CD}_2\text{Cl}_2^{35}$  и найденной ими по микроволновому спектру величинной констант квадрупольной связи ядер хлора в этих молекулах.

Приведенное в табл. 148 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  вычислено на основе использования найденных в работе [3015] значений структурных параметров.

**$\text{CH}_2\text{Br}_2$ .** Колебательные спектры жидкого дибромметана исследовались в работах [595, 1299, 4124, 1784, 2458, 4024] (спектр комбинационного рассеяния) и [632, 3285, 635, 3278, 1482] (инфракрасный спектр). Спектр комбинационного рассеяния газообразного дибромметана был исследован Нильсеном и Уордом [3093] и инфракрасный спектр газообразного дибромметана — Плайлером и др. [3277, 3285, 3278]. Исследования колебательных спектров дибромметана были выполнены на приборах с низкой дисперсией. Исключение составляет лишь исследование инфракрасного спектра газообразного дибромметана в области  $4340\text{—}6250\text{ см}^{-1}$ , выполненное Плайлером и Бенедиктом [3278] на спектрометре с дифракционной решеткой. Колебательные спектры дейтерозамещенных дибромметана не исследовались. Значения основных частот изотопных молекул  $\text{CHDBr}_2$  и  $\text{CD}_2\text{Br}_2$  были вычислены Даулингом и Мейстером [1397] по силовым постоянным, найденным по экспериментальным значениям основных частот  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и других галоидозамещенных метана.

Значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , найденные в разных работах, хорошо согласуются между собой. Даулинг и Мейстер [1397] рассмотрели результаты исследований колебательных спектров дибромметана, полученные разными авторами, и указали наиболее вероятные, по их мнению, значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  приведены в табл. 148. Значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  получены в работах [3093, 3285] при исследовании колебательных спектров газообразного дибромметана. Для частот  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  в табл. 148 приведены усредненные значения по результатам исследований колебательных спектров жидкого дибромметана.

Длины связи  $\text{C—Br}$  и угол между этими связями в молекуле  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  определялись в электронографических исследованиях, выполненных Леви и Брокузем [2599] ( $r_{\text{C—Br}} =$

$= 1,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Br} - \text{C} - \text{Br} = 112 \pm 2^\circ$ ) и Морино и др. [2953] ( $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Br} - \text{C} - \text{Br} = 116 \pm 2^\circ$ ). Приняв, согласно [2599],  $\angle \text{Br} - \text{C} - \text{Br} = 112^\circ$ , Плайлер и Бенедикт [3278] вычислили  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,907 \text{ \AA}$  на основании анализа вращательной структуры полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ . Однако электронографическое исследование структуры молекулы  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  проводилось в работах [2599, 2953] несовершенными методами, ввиду чего найденные в этих работах значения  $r_{\text{C}-\text{Br}}$  и  $\angle \text{Br} - \text{C} - \text{Br}$  не точны. Последующие исследования молекулярной структуры галоидозамещенных метана и других галоидозамещенных углеводородов показали, что для этих соединений длина связи  $\text{C} - \text{Br}$  должна иметь значение, близкое к  $1,93 \text{ \AA}$  (см. [3916] и § 61).

В настоящем Справочнике для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  в соответствии с табл. 145 приняты следующие значения структурных параметров:  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,93 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,10 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Br} - \text{C} - \text{Br} = \angle \text{H} - \text{C} - \text{H} = 109^\circ 28' \pm 4'$ , которые использованы при вычислении произведения главных моментов инерции, приведенного в табл. 148.

**$\text{CH}_2\text{J}_2$ .** Исследованы колебательные спектры жидкого дийодметана на призменных спектрометрах малой дисперсии. Спектр комбинационного рассеяния исследовался в работах [595, 4124, 2458, 4024, 4114] и инфракрасный спектр — в работах [3277, 635, 1482, 632, 4114]. Колебательные спектры дейтерозамещенных дийодметана не изучались. Результаты исследований колебательных спектров дийодметана в разных работах были проанализированы Волзом, Кливлендом и Мейстером [4114] и сравнены с результатами собственного исследования. Различия в значениях основных частот колебаний молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , полученных в разных исследованиях, не превосходят  $5 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , полученных при исследовании колебательных спектров жидкого и газообразного дибромметана, показывает, что влияние межмолекулярного взаимодействия в жидком дийодметане на значения частот колебаний меньше точности определения этих величин по имеющимся спектральным данным.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$  приведены в табл. 148. Основанием для принятия этих значений были результаты исследования колебательных спектров дийодметана, полученные в работах [4114, 4124, 1482, 3277]. Погрешности принятых значений основных частот колебаний молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$  могут быть оценены в  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  для частот меньше  $1000 \text{ см}^{-1}$  и в  $\pm 4 \text{ см}^{-1}$  для частот больше  $1000 \text{ см}^{-1}$ .

Структура молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$  исследовалась методами электронографии Брокуэем [100, 101] и Бастиансеном [675]. Брокуэй [100, 101] получил заведомо весьма неточное значение для длины связи  $\text{C} - \text{J}$ , равное  $2,28 \text{ \AA}$ . Бастиансен [675] провел более совершенное исследование молекулярной структуры  $\text{CH}_2\text{J}_2$  с использованием вращающегося сектора и получил  $r_{\text{C}-\text{J}} = 2,14 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{J} - \text{C} - \text{J} = 114^\circ 42'$ . Однако и результаты Бастиансена недостаточно точны и нуждаются в проверке.

Для расчета произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , приведенного в табл. 148, в настоящем Справочнике использовались значения длин связей  $\text{C} - \text{H}$  и  $\text{C} - \text{J}$ , приведенные в табл. 145, а углы между связями предполагались одинаковыми и равными  $109^\circ 28'$ .

**$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого дифтордихлорметана исследовал Брэдли [886] и газообразного дифтордихлорметана — Классен [1117]. Инфракрасный спектр газообразного дифтордихлорметана исследовали Томпсон и Темпл [3974] в области  $600-1800 \text{ см}^{-1}$ , Плайлер и Бенедикт [3277] — в области  $400-3400 \text{ см}^{-1}$  и Адни [1921] — в области  $420-480 \text{ см}^{-1}$ .

Впервые интерпретация колебательных спектров  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и отнесение основных частот были даны Томпсоном и Темплом [3974] на основании данных Брэдли [886] о спектре комбинационного рассеяния жидкого дифтордихлорметана и полученных ими данных об инфракрасном спектре газа. В дальнейшем обнаружилось, что предложенное в работе [3974] отнесение основных частот молекулы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  нуждается в существенных исправлениях.

На основании расчета частот по силовым постоянным Плайлер и Бенедикт [3277] показали, что должно быть пять основных деформационных частот, меньших  $500 \text{ см}^{-1}$ , и только четыре основные частоты больше  $600 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивная полоса при  $882 \text{ см}^{-1}$  интерпретирована в работе [3277] как составная  $\nu_3 + \nu_7$ , а ее высокая интенсивность приписана резонансу Ферми с частотой  $\nu_6 = 922 \text{ см}^{-1}$ . В области  $400-500 \text{ см}^{-1}$  Плайлер и Бенедикт [3277]

наблюдали три слабые полосы при 437, 446 и 473  $см^{-1}$ , которые они отождествили с частотами  $\nu_7$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_9$ . Классен [1117] в спектре комбинационного рассеяния наблюдал интенсивные линии при 433 и 457,5  $см^{-1}$ , отождествленные им с частотами  $\nu_7$  и  $\nu_3$ . Ввиду того, что в спектре комбинационного рассеяния линия при 473  $см^{-1}$  не наблюдалась, Классен в работе [1117] для частоты  $\nu_9$  принял значение, равное 446  $см^{-1}$ , вычисленное Даулингом [1395] по силовым постоянным  $CF_2Cl_2$  в согласии со значением  $\nu_9$ , ранее вычисленным Мейзи [2796] на основании экспериментальных значений теплоемкости газообразного дифтордихлорметана.

В 1955 г. Адни [1921] на спектрометре с дифракционной решеткой получил инфракрасный спектр  $CF_2Cl_2$  в области 420—480  $см^{-1}$ . Высокая разрешающая сила спектрометра позволила ему наблюдать вращательную структуру полос и уточнить их отнесение. Адни получил следующие значения частот:  $\nu_7 = 435,3$ ,  $\nu_9 = 447,4$ ,  $\nu_3 = 454,2$ ,  $\nu_6 - \nu_4 = 472$   $см^{-1}$ ; он таким образом подтвердил интерпретацию колебательных спектров  $CF_2Cl_2$ , данную в работах [1117, 1395].

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $CF_2Cl_2$  приведены в табл. 148. Для частот  $\nu_3$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_9$  приняты значения, найденные Адни [1921], для частоты  $\nu_8$  — значение, найденное Плайлером и Бенедиктом [3277], и для остальных частот — значения, найденные по спектру комбинационного рассеяния Классеном [1117].

Электронографические исследования структуры молекулы  $CF_2Cl_2$  были выполнены Брокузем [955, 956], Ливингстоном и Лайоном [2629] и Кристоффом [2488]. Наименее полные и точные данные о структуре  $CF_2Cl_2$  были получены Брокузем [955, 956]:  $r_{C-F} = 1,35 \pm 0,03$ ,  $r_{C-Cl} = 1,74 \pm 0,03$  Å. Ливингстон и Лайон [2629], применив сектор-визуальный метод электронографии, получили:  $r_{C-F} = 1,335 \pm 0,02$ ,  $r_{C-Cl} = 1,775 \pm 0,02$  Å,  $\angle F-C-F = 109,5 \pm 3^\circ$ ,  $\angle Cl-C-Cl = 108,5 \pm 2^\circ$ . Полученные в работе [2629] значения структурных параметров молекулы  $CF_2Cl_2$  использованы в настоящем Справочнике при вычислении произведения главных моментов инерции (см. табл. 148).

Значения структурных параметров молекулы  $CF_2Cl_2$  в 1958 г. были несколько уточнены Кристоффом [2488], применившим сектор-микрофотометрическую методику измерений. В работе [2488] приводятся следующие значения структурных параметров молекулы  $CF_2Cl_2$ :  $r_{C-F} = 1,338 \pm 0,013$ ,  $r_{C-Cl} = 1,775 \pm 0,013$  Å,  $\angle F-C-F = 109,5 \pm 2^\circ$ ,  $\angle Cl-C-Cl = 109,5 \pm 1^\circ$ .

**$CF_2Br_2$ .** Об основных частотах молекулы  $CF_2Br_2$  известно на основании исследования спектра комбинационного рассеяния жидкого дифтордибромметана [1776, 1303, 1284] и инфракрасного спектра газообразного дифтордибромметана [1284, 1282, 3271] в области 400—4000  $см^{-1}$ . Значения основных частот молекулы  $CF_2Br_2$ , найденные разными авторами, отличаются друг от друга не более чем на 3  $см^{-1}$ .

Принятые в настоящем Справочнике и приведенные в табл. 148 значения основных частот молекулы  $CF_2Br_2$  определены Деккером, Мейстером, Кливлендом и Берштейном [1284] на основании исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого дифтордибромметана ( $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ) и инфракрасного спектра газообразного дифтордибромметана ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_8$ ).

Экспериментальные определения структурных параметров молекулы  $CF_2Br_2$  не производились. Приведенное в табл. 148 значение произведения главных моментов инерции  $CF_2Br_2$  вычислено на основании следующих значений структурных параметров:  $r_{C-F} = 1,35$ ,  $r_{C-Br} = 1,93$  Å,  $\angle F-C-F = \angle Br-C-Br = 109^\circ 28'$  (см. § 61, табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей C—F и C—Br оцениваются в  $\pm 0,03$  Å и валентных углов — в  $\pm 4^\circ$ .

**$CF_2J_2$ .** Спектры и структура молекулы дифтордийодметана не изучались. Значения основных частот молекулы  $CF_2J_2$  могут быть оценены только весьма приближенно. Однако термодинамические функции газообразного дифтордийодметана могут быть вычислены без выполнения таких оценок (см. стр. 539).

На основании результатов исследования структуры молекул прочих галоидозамещенных метана можно утверждать, что длины связей C—F и C—J в молекуле  $CF_2J_2$  имеют значения, близкие к указанным в табл. 145, и углы между связями, близкие к тетраэдрическому. Приведенное в табл. 148 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $CF_2J_2$  вычислено в предположении следующих значений структурных параметров:

$r_{C-F} = 1,35$ ,  $r_{C-J} = 2,15$  Å,  $\angle F - C - F = \angle J - C - J = 109^\circ 28'$ . Погрешности принятых значений длин связей C — F и C — J могут быть оценены в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>**. Основные частоты молекулы CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> определялись на основании исследований спектра комбинационного рассеяния [2582, 1302, 1273] и инфракрасного спектра жидкого дихлордибромметана [2582, 3269, 3277], а также инфракрасного спектра газообразного дихлордибромметана [1273]. Полученные для дихлордибромметана колебательные спектры и их интерпретация рассмотрены Дейвисом, Кливлендом и Мейстером [1273].

Значения основных частот молекулы CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, полученные авторами работ [1302, 1273, 3277], хорошо согласуются между собой. В работе [2582] для основных частот CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> получены явно заниженные значения, что объясняется (см. [1273]) недостаточной очисткой исследованного образца дихлордибромметана.

В настоящем Справочнике приняты значения основных частот молекулы CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, рекомендованные Дейвисом, Кливлендом и Мейстером [1273], которые приводятся в табл. 148. Для частот  $\nu_1$ ,  $\nu_6$  и  $\nu_8$  приняты значения, определенные по инфракрасному спектру газообразного дихлордибромметана, для остальных частот приняты значения, определенные по спектрам жидкого дихлордибромметана.

Электроннографическое исследование структуры молекулы CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> проводилось в 1936 г. Капроном и Перлини [1058], которые нашли:  $r_{C-Cl} = 1,75$  и  $r_{C-Br} = 1,93$  Å. Углы между связями в работе [1058] определены не были.

Приведенное в табл. 148 значение произведения главных моментов инерции CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> вычислено на основании следующих значений структурных параметров:  $r_{C-Cl} = 1,77$ ,  $r_{C-Br} = 1,93$  Å,  $\angle Cl - C - Cl = \angle Br - C - Br = 109^\circ 28'$  — в соответствии с данными, принятыми в табл. 145. Погрешности принятых значений длин связей C — Cl и C — Br могут быть оценены в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

#### § 65. МОЛЕКУЛЫ ТИПОВ CX<sub>2</sub>YZ И CX<sub>2</sub>YZV

Молекулы галоидозамещенных метана типов CX<sub>2</sub>YZ и CXYZV относятся к низшим классам симметрии C<sub>S</sub> и C<sub>1</sub> ( $\sigma = 1$ ). Они являются асимметричными волчками и имеют девять нормальных колебаний, активных как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Основные частоты молекул типа CX<sub>2</sub>YZ относятся к типам симметрии A' и A": частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , . . . ,  $\nu_6$  относятся к типу симметрии A', остальные — к типу симметрии A". В спектре комбинационного рассеяния линии, соответствующие основным частотам типа A', поляризованы, остальные — деполаризованы.

В настоящем Справочнике рассматриваются 18 галоидозамещенных метана типа CX<sub>2</sub>YZ и один галоидозамещенный метан типа CXYZV (CHFClBr).

**CH<sub>2</sub>FCl**. Спектр комбинационного рассеяния жидкого фторхлорметана исследовали Глоклер и Бахман [1770] и Дельволль и Франсуа [1305]. Инфракрасный спектр газообразного фторхлорметана исследовали Плайлер и Лам [3282] и Порто [3310].

Инфракрасный спектр CH<sub>2</sub>FCl Плайлер и Лам [3282] получили на призменном спектрометре в области 330—5000 см<sup>-1</sup> и на спектрометре с дифракционной решеткой в области 3840—6600 см<sup>-1</sup>. Используя полученные ранее результаты исследований спектра комбинационного рассеяния CH<sub>2</sub>FCl и инфракрасных спектров CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Плайлер и Лам произвели отнесение 25 полос, наблюдавшихся в инфракрасном спектре CH<sub>2</sub>FCl, и определили значения всех основных частот молекулы. В работе [3282] показано, что полоса при 1236 см<sup>-1</sup>, ранее не наблюдавшаяся в спектре комбинационного рассеяния, принадлежит основной частоте  $\nu_8$ . За исключением частот  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , значения основных частот молекулы CH<sub>2</sub>FCl, определенные по инфракрасному спектру газа и по спектру комбинационного рассеяния жидкости, совпадают. Частоты  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , соответствующие валентным и деформационным колебаниям группы CH<sub>2</sub>, изменяются примерно на 20 см<sup>-1</sup> при переходе жидкого хлорфторметана в газообразное состояние.

В табл. 149 приведены принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы CH<sub>2</sub>FCl, рекомендованные Плайлером и Ламом [3282] на основании анализа

Принятые значения молекулярных постоянных галогензамещенных метана типов  $CX_2YZ$  и  $CXYZV$   
( $\sigma = 1$ )

| Молекула   | $\nu_1$   | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $I_A I_B I_C$                |
|------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------------|
|            | $cm^{-1}$ |         |         |         |         |         |         |         |         | $10^{-117} (g \cdot cm^2)^3$ |
| $CH_2FCI$  | 2993      | 1470    | 1351    | 1068    | 760     | 385     | 3048    | 1236    | 1004    | 481,62                       |
| $CH_2FBr$  | 2993      | 1461    | 1313    | 1050    | 641     | 314     | 3053    | 1227    | 939     | 1160,6                       |
| $CH_2FJ$   | —         | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | 2048,0                       |
| $CH_2ClBr$ | 2986      | 1421    | 1235    | 737     | 618     | 227     | 3053    | 1139    | 854     | 4727,8                       |
| $CH_2ClJ$  | 2979      | 1392    | 1126    | 718     | 527     | 194     | 3048    | 1183    | 801     | 8998,1                       |
| $CH_2BrJ$  | 2978      | 1374    | 1065    | 616     | 517     | 144     | 3053    | 1150    | 754     | 33267                        |
| $CHF_2Cl$  | 3023      | 1311    | 1178    | 809     | 595     | 422     | 1347    | 1116    | 365     | 3585,3                       |
| $CHF_2Br$  | 3013      | 1280    | 1135    | 718     | 577     | 240     | 1344    | 1108    | 323     | 8832,7                       |
| $CHF_2J$   | —         | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | 15940                        |
| $CHFCI_2$  | 3023      | 1310    | 1079    | 742     | 458     | 276     | 1242    | 804     | 368     | 11708                        |
| $CHFClBr$  | 3023      | 1299    | 1060    | 655     | 426     | 220     | 1202    | 772     | 313     | 29648                        |
| $CHFBr_2$  | 3016      | 1294    | 1063    | 620     | 359     | 172     | 1170    | 704     | 296     | 86536                        |
| $CHCl_2Br$ | 3028      | 1177    | 734     | 597     | 330     | 220     | 1217    | 773     | 215     | 81521                        |
| $CHClBr_2$ | 3023      | 1191    | 756     | 576     | 279     | 168     | 1149    | 669     | 201     | 222280                       |
| $CF_2ClBr$ | 1102      | 872     | 648     | 400     | 380     | 200     | 1150    | 440     | 300     | 63976                        |
| $CF_2ClJ$  | —         | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | 118400                       |
| $CF_2BrJ$  | —         | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | 331470                       |
| $CFCl_2Br$ | 1069      | 779     | 501     | 334     | 303     | 215     | 825     | 390     | 203     | 142270                       |
| $CFCI_2Br$ | 1063      | 790     | 462     | 340     | 267     | 160     | 746     | 306     | 195     | 345720                       |

результатов исследования инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния фторхлорметана.

Порто [3310] исследовал вращательную структуру трех полос  $CH_2FCI$ , расположенных в области  $4000-10\,000\text{ см}^{-1}$ , и определил значение  $A_0 - 1/2 (B_0 + C_0) = 1,208 \pm \pm 0,004\text{ см}^{-1}$ . Мюллер [2970] исследовал микроволновой спектр молекул  $CH_2FCI^{35}$  и  $CH_2FCI^{37}$ . Найденные им значения вращательных постоянных молекул  $CH_2FCI^{35}$  ( $A_0 = 1,39463$ ,  $B_0 = 0,190655$ ,  $C_0 = 0,173273\text{ см}^{-1}$ ) и  $CH_2FCI^{37}$  ( $A_0 = 1,39223$ ,  $B_0 = 0,186145$ ,  $C_0 = 0,169503\text{ см}^{-1}$ ) использованы в настоящем Справочнике для вычисления произведения главных моментов инерции  $CH_2FCI$ , приведенного в табл. 149.

Значения структурных параметров молекулы  $CH_2FCI$  определялись электронографически [955, 956] и по результатам анализа микроволнового спектра [2970]. Электронографическое исследование молекулярной структуры  $CH_2FCI$ , проведенное Брокуэем [955, 956], привело к следующим результатам:  $r_{C-F} = 1,40 \pm 0,03$ ,  $r_{C-Cl} = 1,76 \pm 0,02\text{ Å}$ ,  $\angle F-C-Cl = 110 \pm 2^\circ$ . Существенно более точные значения структурных параметров  $CH_2FCI$  получены Мюллером [2970] в результате расчетов, основанных на использовании приведенных выше значений вращательных постоянных молекул  $CH_2FCI^{35}$  и  $CH_2FCI^{37}$  и предположения, что угол между связями  $C-H$  в молекуле  $CH_2FCI$  равен  $111^\circ 56'$  (среднее между значениями угла  $H-C-H$  в молекулах  $CH_2F_2$  и  $CH_2Cl_2$ ). Таким образом Мюллер в работе [2970] получил следующие значения структурных параметров молекулы  $CH_2FCI$ :  $r_{C-H} = 1,078 \pm 0,005$ ,  $r_{C-F} = 1,378 \pm 0,006$ ,  $r_{C-Cl} = 1,759 \pm 0,003\text{ Å}$ ,  $\angle F-C-Cl = 110^\circ 1' \pm 2'$ .

$CH_2FBr$ . Спектр комбинационного рассеяния жидкого фторбромметана исследовали Дельволль и Франсуа [1299, 1305]. На основании поляризационных измерений и сравнения наблюдавшихся частот  $CH_2FBr$  со значениями частот ранее изученных галогензамещенных метана в работе [1299] были определены значения всех основных частот молекулы  $CH_2FBr$ . Инфракрасный спектр фторбромметана не изучался.

Найденные в работе [1299] значения основных частот колебаний молекулы  $\text{CH}_2\text{FBr}$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 149. Погрешности значений этих величин оцениваются в  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

Значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_2\text{FBr}$  экспериментально не определялись. Для вычисления произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2\text{FBr}$  (см. табл. 149) в настоящем Справочнике использовались следующие значения структурных параметров:  $r_{\text{C-H}} = 1,10$ ,  $r_{\text{C-F}} = 1,38$ ,  $r_{\text{C-Br}} = 1,93 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H-C-H} = \angle \text{F-C-Br} = 109^\circ 28'$ , принятые на основании результатов исследования структуры молекул других галоидозамещенных метана (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей молекулы  $\text{CH}_2\text{FBr}$  могут быть оценены в  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CH}_2\text{FJ}$ .** Спектры и структура молекулы  $\text{CH}_2\text{FJ}$  не изучались. Поэтому значения основных частот этой молекулы могут быть оценены весьма приближенно. Однако расчеты термодинамических функций этой молекулы выполнены без такой оценки (см. стр. 541).

Приведенное в табл. 149 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2\text{FJ}$  вычислено на основании использования следующих значений структурных параметров:  $r_{\text{C-H}} = 1,10$ ,  $r_{\text{C-F}} = 1,38$ ,  $r_{\text{C-J}} = 2,15 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H-C-H} = \angle \text{F-C-J} = 109^\circ 28'$ . Последние основаны на результатах исследования молекулярной структуры других галоидозамещенных метана (см. табл. 145). Погрешности принятых для  $\text{CH}_2\text{FJ}$  значений длин связей могут быть оценены в  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CH}_2\text{ClBr}$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого хлорбромметана исследовался в работах [595, 1299, 4190] и инфракрасный спектр — в работах [1482, 3285, 4190]. Инфракрасный спектр газообразного хлорбромметана исследовали Вебер, Мейстер и Кливленд [4190] в области  $600 - 1450 \text{ см}^{-1}$  на призменном спектрометре и Плайлер и Бенедикт [3278] — в области  $3125 - 6250 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре с дифракционной решеткой.

Результаты определения значений основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , полученные разными авторами, рассмотрены Вебером, Мейстером и Кливлендом в работе [4190]. Рекомендованные этими авторами значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 149<sup>1</sup>.

Плайлер и Бенедикт [3278] проанализировали вращательную структуру ряда полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  и на основании результатов этого анализа нашли  $A_0 - \frac{1}{2}(B_0 + C_0) = 0,898 \text{ см}^{-1}$ . Используя это значение и предполагая  $r_{\text{C-H}} = 1,093 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{H-C-H} = 109^\circ 28'$ , Плайлер и Бенедикт вычислили значения остальных структурных параметров:  $r_{\text{C-Cl}} = 1,766$ ,  $r_{\text{C-Br}} = 1,911 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl-C-Br} = 112^\circ$ . Значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , найденные в работе [3278], использованы для вычисления произведения главных моментов инерции  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , принятого в Справочнике (см. табл. 149).

**$\text{CH}_2\text{ClJ}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ .** Спектры комбинационного рассеяния жидких хлорйодметана и бромйодметана были исследованы Бэчером и Вагнером [595, 4124]. В этих исследованиях определены значения основных частот молекул  $\text{CH}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ , но вопрос об их отнесении решен не вполне однозначно.

Основные частоты молекул  $\text{CH}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ , принятые в настоящем Справочнике на основании результатов исследования спектров комбинационного рассеяния этих соединений в работах [595, 4124], приведены в табл. 149.

Произведения главных моментов инерции молекул  $\text{CH}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ , приведенные в табл. 149, вычислены с использованием следующих значений длин связей:  $r_{\text{C-H}} = 1,10$ ,  $r_{\text{C-Cl}} = 1,77$ ,  $r_{\text{C-Br}} = 1,93$ ,  $r_{\text{C-J}} = 2,15 \text{ \AA}$  и в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ . Принятые значения структурных параметров молекул  $\text{CH}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CH}_2\text{BrJ}$  основаны на результатах экспериментальных исследований структуры молекул галоидозамещенных метана (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей молекул  $\text{CH}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CH}_2\text{BrJ}$  могут быть оценены в  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

<sup>1</sup> Для частот  $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_8, \nu_9$  в табл. 149 приняты значения, определенные по инфракрасному спектру газообразного хлорбромметана, и для частот  $\nu_1, \nu_6, \nu_7$  — значения, определенные по спектру комбинационного рассеяния жидкого хлорбромметана.

**CHF<sub>2</sub>Cl.** Спектр комбинационного рассеяния жидкого дифторхлорметана исследовали Глоклер и Бахман [1769] и Глоклер и Лидер [1778]. Инфракрасный спектр газообразного дифторхлорметана был получен на призмных спектрометрах и исследовался в работах [3277] (350—4200 см<sup>-1</sup>) и [4200] (270—4000 см<sup>-1</sup>). Сводка основных результатов этих исследований имеется в работе [4200].

Для основных частот молекулы CHF<sub>2</sub>Cl в работах [1769, 1778, 3277, 4200] получены близкие значения. В настоящем Справочнике для основных частот молекулы CHF<sub>2</sub>Cl приняты значения, рекомендованные Плайлером и Бенедиктом [3277]. Эти значения приводятся в табл. 149. Погрешности этих значений оцениваются в  $\pm 5$  см<sup>-1</sup>.

Электроннографическое исследование структуры молекулы CHF<sub>2</sub>Cl проводилось Брокуэем [955, 956] в 1937 г., когда методика подобного рода исследований была несовершенной. В работах [955, 956] были получены следующие значения структурных параметров CHF<sub>2</sub>Cl:  $r_{C-F} = 1,36 \pm 0,03$ ,  $r_{C-Cl} = 1,73 \pm 0,03$  Å,  $\angle F-C-F = \angle Cl-C-F = 110^\circ 30'$ .

Произведение главных моментов инерции молекулы CHF<sub>2</sub>Cl, приведенное в табл. 149, вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей C—H, C—F, C—Cl равны, соответственно, 1,10; 1,35 и 1,77 Å (см. табл. 145)<sup>1</sup>. Погрешности принятых значений длин связей могут быть оценены в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**CHF<sub>2</sub>Br.** Инфракрасный спектр газообразного дифторбромметана исследовали Плайлер и Аккуиста [3271] в области 320—4300 см<sup>-1</sup> и Пам, Волз и Мейстер [3169] — в области 600—3800 см<sup>-1</sup> на призмных спектрометрах малой дисперсии. Спектр комбинационного рассеяния дифторбромметана не исследовался.

Плайлер и Аккуиста [3271] интерпретировали полученный ими инфракрасный спектр и определили значения всех основных частот молекулы CHF<sub>2</sub>Br. Непосредственно по спектру в работе [3271] определены значения восьми основных частот. Значение минимальной частоты  $\nu_6$  определено равным 240 см<sup>-1</sup> на основании данных, полученных для составных частот. Отнесение частот в инфракрасном спектре CHF<sub>2</sub>Br, а также их значения, полученные в работе [3271], были подтверждены Памом, Волзом и Мейстером [3169], заново исследовавшими инфракрасный спектр CHF<sub>2</sub>Br и вычислившими значения частот на основании использования потенциальной функции с большим числом силовых постоянных<sup>2</sup>. Для основных частот молекулы CHF<sub>2</sub>Br авторами работы [3169] приняты те же значения, что и в работе [3271]. При вычислении частот по силовым постоянным в работе [3169] для частоты  $\nu_6$  получено значение, равное 244 см<sup>-1</sup>.

Ранее значения основных частот CHF<sub>2</sub>Br были приближенно определены Глоклером и Лидером [1778] путем сравнения значений соответствующих частот различных молекул типа CHX<sub>2</sub>Y, где X, Y = F, Cl, Br, и Степановым [391] на основании приближенных расчетов по силовым постоянным CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> и CBr<sub>4</sub>. Значения больших частот CHF<sub>2</sub>Br (больше 1000 см<sup>-1</sup>), оцененные в работах [1778, 391], близки к соответствующим экспериментальным значениям, найденным в работах [3271, 3169]. Однако оцененные в работах [1778, 391] значения малых частот CHF<sub>2</sub>Br (меньше 1000 см<sup>-1</sup>) весьма значительно отличаются от экспериментальных. В частности, для частоты  $\nu_6$  Степанов получил значение, равное 380 см<sup>-1</sup>, которое в дальнейшем было принято Питцером и Геллесом [3258]. Для остальных основных частот CHF<sub>2</sub>Br в работе [3258] были приняты значения, определенные Плайлером и Аккуистой [3271] по инфракрасному спектру.

Основные частоты молекулы CHF<sub>2</sub>Br, определенные на основании исследований инфракрасного спектра газообразного дифторбромметана [3271, 3169], приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 149.

<sup>1</sup> В 1960 г. были опубликованы результаты исследования микроволнового спектра CHF<sub>2</sub>Cl [717a] в области 14—38 кМгц. В работе [717a] с высокой точностью определены волновые числа чисто вращательных переходов в основном колебательном состоянии молекул CHF<sub>2</sub>Cl<sup>35</sup> и CHF<sub>2</sub>Cl<sup>37</sup>, соответствующие  $J = 0_0 \rightarrow 1_1$ ,  $1_0 \rightarrow 2_1$ ,  $1_{-1} \rightarrow 2_0$ ,  $2_{-2} \rightarrow 3_{-1}$  и  $3_1 \rightarrow 3_2$ , и найдены следующие значения вращательных постоянных:  $A_0 = 10234,7$ ,  $B_0 = 4861,2$ ,  $C_0 = 3507,7$  Мгц для CHF<sub>2</sub>Cl<sup>35</sup> и  $A_0 = 10233,8$ ,  $B_0 = 4717,1$  и  $C_0 = 3432,4$  Мгц для CHF<sub>2</sub>Cl<sup>37</sup>. Полученным в работе [717a] значениям вращательных постоянных соответствуют значения  $I_A I_B I_C = 3385,3 \cdot 10^{-117}$  (г·см<sup>2</sup>)<sup>3</sup> для CHF<sub>2</sub>Cl<sup>35</sup> и  $I_A I_B I_C = 3565,4 \cdot 10^{-117}$  (г·см<sup>2</sup>)<sup>3</sup> для CHF<sub>2</sub>Cl<sup>37</sup>.

<sup>2</sup> Принятые в работе [3169] значения силовых постоянных CHF<sub>2</sub>Br использованы также для вычисления основных частот молекулы CDF<sub>2</sub>Br.

Электроннографическое исследование структуры молекулы  $\text{CHF}_2\text{Br}$  не проводилось.

Произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{CHF}_2\text{Br}$ , приведенное в табл. 149, вычислялось в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{F}$  и  $\text{C} - \text{Br}$  соответственно равны 1,10; 1,35 и 1,93 Å (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CHF}_2\text{J}$ .** Экспериментальные исследования спектров и строения дифторйодметана не проводились. Поэтому значения основных частот молекулы  $\text{CHF}_2\text{J}$  могут быть оценены весьма приближенно. Однако для настоящего Справочника нет необходимости выполнять такие оценки.

Приведенное в табл. 149 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CHF}_2\text{J}$  вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{F}$  и  $\text{C} - \text{J}$  соответственно равны 1,10; 1,35 и 2,15 Å. Принятые значения структурных параметров молекулы  $\text{CHF}_2\text{J}$  основаны на результатах исследования молекулярной структуры других галондометанов (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей могут быть оценены в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CHFCl}_2$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого фтордихлорметана исследовали Брэдли [886], Глоклер, Эджелл и Лидер [1773] и Дельволль [1298]. Инфракрасный спектр газообразного фтордихлорметана был получен на призменных спектрометрах и исследовался в работах [3974] ( $550-3050 \text{ см}^{-1}$ ), [3277] ( $360-4400 \text{ см}^{-1}$ ) и [4200] ( $270-4000 \text{ см}^{-1}$ ). Сводка основных результатов исследований колебательных спектров  $\text{CHFCl}_2$  приводится в работе [4200]. Наиболее полные данные о спектре комбинационного рассеяния жидкого фтордихлорметана и об отнесении наблюдавшихся в нем полос к основным частотам молекулы  $\text{CHFCl}_2$  получены в работе Дельволля [1298], в которой, в отличие от ранее выполнявшихся исследований [886, 1773], были определены степени поляризации отдельных линий. Сведения, полученные при исследовании спектров комбинационного рассеяния жидкого фтордихлорметана, облегчили интерпретацию инфракрасного спектра.

Для основных частот молекулы  $\text{CHFCl}_2$  в работах [886, 1773, 1298, 3277, 4200] были получены близкие значения. В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{CHFCl}_2$  приняты значения, рекомендованные Плайлером и Бенедиктом [3277] и приведенные в табл. 149. Погрешности этих значений составляют примерно  $\pm 1\%$ .

Электроннографическое исследование структуры молекулы  $\text{CHFCl}_2$  проводилось Броуэром [955, 956] в 1937 г., когда методика подобного рода исследований была несовершенна. В работах [955, 956] были получены следующие значения структурных параметров  $\text{CHFCl}_2$ :  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,41 \pm 0,03$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,73 \pm 0,04$  Å,  $\angle \text{Cl} - \text{C} - \text{Cl} = 112 \pm 2^\circ$ ,  $\angle \text{F} - \text{C} - \text{Cl} = 109 \pm 2^\circ$ .

Произведение главных моментов инерции  $\text{CHFCl}_2$ , приведенное в табл. 149, вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{F}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$  равны соответственно 1,10; 1,38 и 1,77 Å (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CHFClBr}$ .** Значения основных частот молекулы  $\text{CHFClBr}$  определены на основании исследований спектра комбинационного рассеяния [1777, 1298] и инфракрасного спектра [3283] жидкого фторхлорбромметана. Плайлер и Лам [3283] исследовали также инфракрасный спектр газообразного фторхлорбромметана и нашли, что смещения частот в инфракрасных спектрах жидкого и газообразного  $\text{CHFClBr}$  не превышают  $10 \text{ см}^{-1}$ . Различия между значениями основных частот молекулы  $\text{CHFClBr}$ , которые были определены по спектру комбинационного рассеяния [1777] и по инфракрасному спектру [3283], не превосходит  $3 \text{ см}^{-1}$ , за исключением частот  $\nu_6$  и  $\nu_1$ , для которых это различие составляет  $5 \text{ см}^{-1}$ . Частота  $\nu_6$  по спектру комбинационного рассеяния [1777] определена равной  $225 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в инфракрасном спектре она не наблюдалась и определена равной  $220 \text{ см}^{-1}$  [3283] на основании полученных данных о составных частотах.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{CHFClBr}$  приняты значения, найденные Плайлером и Ламом [3283] в результате предложенной ими интерпретации инфракрасного спектра жидкого фторхлорбромметана. Полученные в работе [3283]

значения основных частот  $\text{CHFClBr}$  приводятся в табл. 149. Погрешности принятых значений основных частот молекулы  $\text{CHFClBr}$  оцениваются от  $\pm 5$  до  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CHFClBr}$  экспериментально не определялись.

Произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{CHFClBr}$ , приведенное в табл. 149, вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{F}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$ ,  $\text{C} - \text{Br}$  равны соответственно 1,10; 1,38; 1,77 и 1,93 Å (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03 \text{ Å}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CHFBr}_2$ .** Значения основных частот молекулы  $\text{CHFBr}_2$  определялись на основании исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого фтордибромметана, которые проводили Глоклер и Бахман [1768], Глоклер и Лидер [1778] и Дельволль и Франсуа [1307, 1298]. В работе [1307] Дельволль и Франсуа измерили поляризацию линий спектра комбинационного рассеяния, что позволило уточнить отнесение частот.

Значения основных частот молекулы  $\text{CHFBr}_2$ , принятые в настоящем Справочнике по данным, полученным в работах [1778, 1298], приведены в табл. 149. Практически те же значения основных частот  $\text{CHFBr}_2$  были приняты Питцером и Геллесом в работе [3258]. Погрешности принятых значений основных частот молекулы  $\text{CHFBr}_2$  оцениваются от  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  (для малых частот) до  $\pm 8 \text{ см}^{-1}$  (для больших частот).

Структурные параметры молекулы  $\text{CHFBr}_2$  экспериментально не определялись.

Произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{CHFBr}_2$ , приведенное в табл. 149, вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{F}$ ,  $\text{C} - \text{Br}$  равны соответственно 1,10; 1,38 и 1,93 Å (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03 \text{ Å}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CHCl}_2\text{Br}$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого дихлорбромметана исследовался в ряде работ. Обзор результатов этих исследований имеется в монографиях Хиббена [2065], Кольрауша [236] и в работе [3292]. Инфракрасные спектры жидкого и газообразного дихлорбромметана исследовали Плайлер и Бенедикт [3277] и Поло с сотрудниками [3292]. В работе [3292] исследованы также колебательные спектры  $\text{CDCl}_2\text{Br}$ .

Инфракрасные спектры  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  были получены на призмных спектрометрах. Наиболее полно исследован инфракрасный спектр жидкого дихлорбромметана, который был получен в работе [3277] в области  $290-5000 \text{ см}^{-1}$  и в работе [3292] — в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Для газообразного дихлорбромметана были получены отдельные участки инфракрасного спектра, расположенные в области  $490-3200 \text{ см}^{-1}$ .

Плайлер и Бенедикт [3277] интерпретировали инфракрасный спектр жидкого дихлорбромметана, используя полученные ранее данные о спектре комбинационного рассеяния, и путем сравнения инфракрасных спектров газообразного и жидкого дихлорбромметана нашли смещения частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_8$  при изменении агрегатного состояния. Рекомендованные Плайлером и Бенедиктом [3277] значения основных частот молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  были приняты Питцером и Геллесом в работе [3258].

Поло с сотрудниками [3292] на основании полученных ими результатов исследования спектра комбинационного рассеяния жидкого дихлорбромметана и инфракрасных спектров жидкого и газообразного дихлорбромметана и учета результатов ранее проведенных исследований определили значения основных частот молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ . При этом различие в значениях частоты  $\nu_1$ , полученных в работах [3277] и [3292] (по спектрам жидкого дихлорбромметана), оказалось равным  $19 \text{ см}^{-1}$ , что следует отнести за счет менее тщательных измерений положения центров полос в спектре  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  в работе [3277]. Ввиду того, что инфракрасный спектр газообразного дихлорбромметана исследован менее полно, чем жидкого, в работе [3292] для молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  в газовой фазе получены значения только шести частот ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ )<sup>1</sup>, которые отличаются от значений соответствующих частот молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  в жидком дихлорбромметане в пределах от 3 до  $7 \text{ см}^{-1}$ . Частоты  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  и  $\nu_9$  определены только для жидкого дихлорбромметана. Отличие найденных в работе

<sup>1</sup> Значения частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , полученные в работе [3292], практически совпадают со значениями этих величин, вычисленными по данным, приведенным в работе [3277].

[3292] значений частот  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  и  $\nu_9$  от соответствующих значений этих частот свободной молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , по-видимому, не превосходит  $3 \text{ см}^{-1}$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  приведены в табл. 149. Для частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  приняты значения, найденные авторами работы [3292] по инфракрасному спектру газообразного дихлорбромметана, и для частот  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_9$  — значения, определенные в работе [3292] по колебательным спектрам жидкого дихлорбромметана. Погрешности принятых значений основных частот молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  оцениваются в  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  экспериментально не определялись.

Произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , приведенное в табл. 149, вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$ , и  $\text{C} - \text{Br}$  равны соответственно 1,10; 1,77 и 1,93 Å (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03 \text{ Å}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CHClBr}_2$ .** Спектр комбинационного рассеяния жидкого хлордибромметана исследован в работах [1776, 1298, 3297] и инфракрасный спектр — в работах [1482] ( $550-1200 \text{ см}^{-1}$ ), [1658, 3277] ( $278-4280 \text{ см}^{-1}$ ) и [3297] ( $550-3600 \text{ см}^{-1}$ ). Отдельные полосы  $\text{CHClBr}_2$  наблюдались в инфракрасном спектре газообразного хлордибромметана [3277, 3297]. Спектр комбинационного рассеяния газообразного хлордибромметана не исследовался. Сводка основных результатов исследований колебательных спектров хлордибромметана приводится в работе Понтарелли и др. [3297]. Колебательные спектры  $\text{CDClBr}_2$  исследованы в работе [3297].

На основании результатов исследования колебательных спектров жидкого хлордибромметана в работах [1298, 3277, 3297] определены значения всех основных частот молекулы  $\text{CHClBr}_2$ , которые практически совпадают между собой для соответствующих частот. Исключение составляет лишь частота  $\nu_1$ , для которой Плайлер и Бенедикт [3277] по инфракрасному спектру жидкого хлордибромметана определили значение, равное  $3034 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в прочих исследованиях колебательных спектров жидкого хлордибромметана [1298, 3297] для этой частоты были получены значения в пределах от 3020 до  $3023 \text{ см}^{-1}$ . На основании сравнения инфракрасных спектров жидкого и газообразного хлордибромметана Плайлер и Бенедикт в работе [3277] определили также смещения частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_8$  молекулы  $\text{CHClBr}_2$ , обусловленные межмолекулярным взаимодействием в жидкости. Значения соответствующих частот свободной молекулы  $\text{CHClBr}_2$ , полученные в работе [3297], на  $2-3 \text{ см}^{-1}$  ниже вычисленных по данным Плайлера и Бенедикта [3277]. В работе [3297] для свободной молекулы  $\text{CHClBr}_2$  (в газе) определена также частота  $\nu_4$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CHClBr}_2$  приведены в табл. 149. Для частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  приняты значения, найденные в работе [3297] по инфракрасному спектру газообразного хлордибромметана. Погрешности значений этих частот оцениваются в  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ . Для остальных частот  $\text{CHClBr}_2$  в табл. 149 приведены значения, рекомендованные в работе [3297] на основании результатов изучения колебательных спектров жидкого хлордибромметана. Погрешности значений этих частот оцениваются от  $\pm 5$  до  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CHClBr}_2$  экспериментально не определялись. Приведенное в табл. 149 значение для произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CHClBr}_2$  вычислено в предположении, что все углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$ ,  $\text{C} - \text{Br}$  равны соответственно 1,10; 1,77 и 1,93 Å (см. табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03 \text{ Å}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CF}_2\text{ClBr}$ .** Значения основных частот молекулы  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  впервые были получены Степановым [391] в результате расчетов на основании вычисленных им значений силовых постоянных молекул  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBr}_4$ . Результаты этих расчетов в дальнейшем облегчили интерпретацию инфракрасного спектра газообразного дифторхлорбромметана, полученного Плайлером и Аккуистой [3271] на призмном спектрометре в области  $264-5000 \text{ см}^{-1}$ . Непосредственно по инфракрасному спектру  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  Плайлер и Аккуиста [3271] определили значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_8$ . Значения остальных основных частот молекулы  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  были

оценены Плайлером и Аккуистой по составным частотам на основании результатов расчетов Степанова [391] и сравнения со значениями соответствующих частот молекул  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

Определенные в работе [3271] значения основных частот молекулы  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 149. Погрешности принятых значений частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_7$  и  $\nu_8$  оцениваются в  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  и частот  $\nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_9$  — в  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  экспериментально не определялись. Приведенное в табл. 149 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  вычислено в предположении, что углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{F}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$  и  $\text{C} - \text{Br}$  равны 1,35; 1,77 и 1,93 Å соответственно (см. § 61). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03 \text{ Å}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CF}_2\text{ClJ}$ ,  $\text{CF}_2\text{BrJ}$ .** Экспериментальные исследования спектров и структуры молекул  $\text{CF}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CF}_2\text{BrJ}$  не производились. Значения их основных частот могут быть оценены только весьма приближенно. Однако термодинамические функции обоих газов могут быть вычислены без оценки основных частот (см. стр. 541).

На основании результатов экспериментальных исследований структуры молекул галогидозамещенных метана можно утверждать, что длины связей  $\text{C} - \text{F}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$ ,  $\text{C} - \text{Br}$  и  $\text{C} - \text{J}$  в молекулах  $\text{CF}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CF}_2\text{BrJ}$  имеют значения, близкие к указанным в табл. 145, и углы между связями — близкие к тетраэдрическому. Приведенные в табл. 149 значения произведения главных моментов инерции этих молекул вычислены в предположении, что углы между связями одинаковы и равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $\text{C} - \text{F}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$ ,  $\text{C} - \text{Br}$  и  $\text{C} - \text{J}$  равны соответственно 1,35; 1,77; 1,93 и 2,15 Å (см. § 61 и табл. 145). Погрешности принятых значений длин связей могут быть оценены в  $\pm 0,03 \text{ Å}$  и углов между связями — в  $\pm 4^\circ$ .

**$\text{CFCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CFClBr}_2$ .** Значения основных частот молекул  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  были определены Дельволлем и Франсуа [1303] в результате исследования спектров комбинационного рассеяния жидких фтордихлорбромметана и фторхлордибромметана. Инфракрасные спектры этих соединений не изучались. Отнесение полос в полученных спектрах молекул  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  было проведено Питцером и Геллесом [3258] при помощи обобщенного правила произведений Теллера — Редлиха.

Найденные Дельволлем и Франсуа в работе [1303] значения основных частот молекул  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 149<sup>1</sup>. Погрешности принятых значений этих величин оцениваются в  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекул  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  экспериментально не определялись.

<sup>1</sup> После того как был составлен этот текст и вычислены термодинамические функции  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$ , появилась работа Джилберта, Петровского, Даулинга и Кливленда [1744] (см. также [1744a]), в которой вновь исследованы спектры комбинационного рассеяния жидких фтордихлорбромметана и фторхлордибромметана и впервые получены их инфракрасные спектры (в области  $400-3000 \text{ см}^{-1}$  для жидкостей и  $630-3000 \text{ см}^{-1}$  для газов). На основании анализа колебательных спектров жидких  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  в работе [1744] были заново определены значения всех основных частот соответствующих молекул, которые хорошо согласуются со значениями этих величин, определенными ранее Дельволлем и Франсуа [1303]. Наиболее значительное различие получено лишь для значения частоты  $\nu_2$  молекулы  $\text{CFClBr}_2$ . Эта частота в работе [1303] была отождествлена с полосой при  $790 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в спектре комбинационного рассеяния. Джилберт с сотрудниками [1744] нашли, что в колебательных спектрах  $\text{CFClBr}_2$  частоте  $\nu_2$  соответствуют две полосы, слабые в спектре комбинационного рассеяния, но весьма сильные в инфракрасном спектре с центрами примерно при  $790$  и  $815 \text{ см}^{-1}$ . Они предполагают, что этим полосам соответствуют частоты колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_3 + \nu_4$ , между которыми имеет место резонанс Ферми. Определенное отнесение частоты  $\nu_2$  к одной из этих полос в работе [1744] не представлялось возможным, и для частоты  $\nu_2$  было принято среднее значение ( $803 \text{ см}^{-1}$  для жидкого  $\text{CFClBr}_2$  и  $806 \text{ см}^{-1}$  для газообразного). Определенные в работе [1744] значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) основных частот молекул  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  приводятся ниже в таблице (в скобках указаны значения частот, найденные по инфракрасным спектрам соответствующих газов).

| Молекула                 | $\nu_1$     | $\nu_2$   | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$   | $\nu_8$ | $\nu_9$ |
|--------------------------|-------------|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|
| $\text{CFCl}_2\text{Br}$ | 1069 (1080) | 782 (796) | 502     | 336     | 305     | 217     | 828 (838) | 391     | 204     |
| $\text{CFClBr}_2$        | 1061 (1075) | 803 (806) | 462     | 340     | 268     | 161     | 741 (754) | 307     | 196     |

Приведенные в табл. 149 значения произведений главных моментов инерции этих молекул вычислены в предположении, что углы между связями одинаковы и равны  $109^{\circ}28'$ , а длины связей С — F, С — Cl и С — Br равны соответственно 1,38; 1,77 и 1,93 Å (см. § 61). Погрешности принятых значений длин связей оцениваются в  $\pm 0,03$  Å и углов между связями — в  $\pm 4^{\circ}$ .

## Раздел 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции метана и 45 его галоидозамещенных, вычисленные в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, приводятся во II томе Справочника (табл. 141, 147, 152, 154, 155, 160, 163—168, 170—203). Вычисления производились по значениям молекулярных постоянных, приведенным в табл. 146—149, без учета влияния межмолекулярного взаимодействия. В табл. 408—417 II тома Справочника приведены значения вириальных коэффициентов и их производных для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHFCI}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{J}$ , при помощи которых могут быть учтены поправки на неидеальность в значениях термодинамических функций этих газов. Термодинамические функции метана и 32 его галоидозамещенных вычислены в интервале температур  $293,15—6000^{\circ}$  К. Для 13 газов, наименее стабильных при высоких температурах ( $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CClBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{ClJ}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ), термодинамические функции вычислены в интервале температур  $293,15—4000^{\circ}$  К.

Из 69 галоидозамещенных метана в Справочнике не рассматриваются 24 йодсодержащих соединений<sup>1</sup>, для которых не были получены экспериментальные данные, необходимые для расчета термодинамических функций, а также не было возможности определить значения функций тем методом, который был применен для  $\text{CF}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{FJ}$ ,  $\text{CHF}_2\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CF}_2\text{BrJ}$  (см. § 68 и 69). Галоидозамещенные метана, не рассматриваемые в Справочнике, — соединения, плохо изученные вследствие их малой стабильности и трудности получения в чистом виде. Многие из них неизвестны в газообразном состоянии (например,  $\text{CBrJ}_3$ ,  $\text{CJ}_4$ ).

Термодинамические функции метана и его галоидозамещенных вычислялись по молекулярным постоянным в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор во многих работах. Сводка результатов, опубликованных до 1953 г. для 35 соединений этого класса, имеется в справочнике Цейзе [4384]. Впоследствии наиболее крупные сводки таблиц термодинамических функций галоидозамещенных метана были составлены Геллесом и Питцером [1678] (для 39 соединений)<sup>2</sup>, Свердлиным [359—361] (для 18 соединений) и Олбрайтом, Гейлегером и Иннесом [496] (для 5 соединений). Во всех этих работах термодинамические функции галоидозамещенных метана были вычислены до  $1000^{\circ}$  К и лишь в расчетах Геллеса и Питцера [1678] — до  $1500^{\circ}$  К.

Значения термодинамических функций галоидозамещенных метана, приведенные в справочнике Цейзе [4384], вычислены разными авторами в течение 1935—1952 гг. на основании устаревших к настоящему времени сведений о молекулярных постоянных этих соединений. В частности, расчеты термодинамических функций газообразных галоидометанов, выполненные в этот период, основывались большей частью на значениях основных частот молекул, определенных по спектрам комбинационного рассеяния соответствующих веществ в жидком состоянии, а также на неточных значениях структурных параметров молекул, полученных в ранних электронографических исследованиях.

В расчетах Геллеса и Питцера [1678] использованы более достоверные данные для основных частот, полученные в результате анализа инфракрасных спектров. Однако далеко не для всех галоидозамещенных метана, рассмотренных в работе [1678], инфракрасные спектры были получены в достаточно широкой области. Кроме того, предложенные в оригинальных работах отнесения основных частот для многих галоидозамещенных метана нуждались в проверке. Поэтому в работе [3258] Питцером и Геллесом была про-

<sup>1</sup>  $\text{CCl}_3\text{J}$ ,  $\text{CFJ}_3$ ,  $\text{CClJ}_3$ ,  $\text{CBrJ}_3$ ,  $\text{CBr}_3\text{J}$ ,  $\text{CCl}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CBr}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CHFJ}_2$ ,  $\text{CHClJ}_2$ ,  $\text{CHBrJ}_2$ ,  $\text{CFCl}_2\text{J}$ ,  $\text{CCl}_2\text{BrJ}$ ,  $\text{CFBr}_2\text{J}$ ,  $\text{CClBr}_2\text{J}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{J}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{J}$ ,  $\text{CFClJ}_2$ ,  $\text{CFBrJ}_2$ ,  $\text{CClBrJ}_2$ ,  $\text{CHFClJ}$ ,  $\text{CHClBrJ}$ ,  $\text{CHFBrJ}$ ,  $\text{CFClBrJ}$ ,  $\text{CJ}_4$ .

<sup>2</sup> Таблицы термодинамических функций метана и его галоидозамещенных, вычисленные Геллесом и Питцером [1678] и в ряде других работ, приводятся в книге Введенского [119а].

ведена проверка правильности отнесения основных частот галоидометанов при помощи обобщенного правила Теллера — Редлиха. Таким полуэмпирическим методом Геллесу и Питцеру удалось исправить отнесение основных частот некоторых галоидометанов и учесть эти исправления при вычислении термодинамических функций. Для большей части галоидометанов приняты Геллесом и Питцером значения основных частот в дальнейшем были уточнены, что, однако, несущественно повлияло на результаты расчетов термодинамических функций. Наиболее значительным недостатком расчетов Геллеса и Питцера является использование ошибочных значений произведения главных моментов инерции молекул ряда галоидометанов. Кроме того, в работе [1678] допущены ошибки при вычислении термодинамических функций. Наиболее грубые из них отмечаются ниже при рассмотрении расчетов термодинамических функций конкретных газов.

В работах Свердлина [359—361] при вычислении термодинамических функций галоидозамещенных метана использовались не экспериментальные значения основных частот, а вычисленные Степановым [392]<sup>1</sup> и Масловым [293]<sup>2</sup>. Это явилось источником дополнительных погрешностей, так как для всех соединений, рассмотренных в работах [359—361] (за исключением  $\text{CJ}_4$ ), по экспериментальным данным были известны достаточно надежные значения основных частот.

Олбрайт, Гейлегер и Иннес [496] вычислили таблицы термодинамических функций  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CF}_4$  в интервале температур 100—1000° К с учетом поправок на ангармоничность колебаний по эмпирической формуле Мак-Каллоха и его сотрудников [2698] в предположении, что коэффициент пропорциональности в этой формуле у всех фторхлорметанов одинаков<sup>3</sup>. Последняя величина в работе [496] находилась по найденным экспериментальным значениям теплоемкости  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  [2796].

Предпринятая Олбрайтом и др. [496] попытка уточнить значения термодинамических функций  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CF}_4$  в интервале температур 100—1000° К путем приближенного учета ангармоничности колебаний молекул не может быть признана удовлетворительной, так как в этом температурном интервале поправки на ангармоничность незначительны и величины их того же порядка, что и погрешности, обусловленные неточностью структурных параметров молекул. Поправки на ангармоничность колебаний к значениям термодинамических функций газов существенны при температурах больше 1000° К. Для учета этих поправок необходимы константы ангармоничности колебаний молекул. Однако значения последних для метана и его галоидозамещенных не установлены.

Для галоидометанов, применяемых в качестве рабочих тел холодильных установок<sup>4</sup>, в справочниках [3417, 79, 480] приводятся таблицы термодинамических свойств в области низких температур (для жидкого и газообразного состояния).

<sup>1</sup> В работе Степанова [392] преследовалась цель определить самосогласованную систему значений силовых постоянных галоидозамещенных метана, исходя из наиболее общего аналитического выражения для квадратичной части потенциальной энергии и имевшихся в его распоряжении экспериментальных данных о значениях основных частот молекул галоидозамещенных метана. Варьируя значения силовых постоянных, Степанов [392] добивался, чтобы они приводили к значениям основных частот, наиболее близким к найденным экспериментально и приведенным в сводке Ву [4343]. Однако данные, приведенные в сводке Ву [4343], в дальнейшем были подвергнуты весьма существенным изменениям (уже расчеты Степанова [392] вскрыли ряд явных неправильностей в отнесениях частот галоидозамещенных метана, рекомендованных в этой сводке). Поэтому для ряда галоидометанов значения отдельных частот, вычисленные Степановым в работе [392], значительно отличались от значений, полученных в дальнейшем при анализе инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния.

<sup>2</sup> По найденным Степановым [392] силовым постоянным фтор-, хлор- и бромзамещенных метана Маслов [293] вычислил соответствующие значения коэффициентов влияния молекул этих соединений. Рассматривая изменение этих величин в рядах соединений типа  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CX}_4$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ , Маслов приближенно оценил значения коэффициентов влияния  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CHJ}_3$  и  $\text{CJ}_4$  и по ним вычислил значения основных частот. Однако при этом были получены довольно значительные расхождения между вычисленными и найденными экспериментально значениями частот. Кроме того, расчеты частот  $\text{CHJ}_3$  и  $\text{CJ}_4$  в работе [293] были проведены неверно и в дальнейшем были исправлены Свердлиным [360].

<sup>3</sup> Таблицы термодинамических функций  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CF}_4$ , вычисленные Олбрайтом, Гейлегером и Иннесом [496], были дополнены К. Кобом и Д. Кобом [24496] значениями, соответствующими  $T = 273,15; 291,15$  и  $298,15^\circ \text{K}$ , и пересчитаны к значениям температуры в шкалах Цельсия, Фаренгейта и Ренкина.

<sup>4</sup>  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHFCl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_4$ .

§ 66. ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНА ТИПА  $CX_4$

Термодинамические функции  $CH_4$ ,  $CF_4$ ,  $CCl_4$  и  $CBr_4$ , приведенные в табл. 141, 147, 160 и 173 II тома Справочника, вычислены для соответствующих идеальных газов по уравнениям (II. 243) и (II. 244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 146. Используемые в расчетах значения постоянных  $\theta_n$  ( $d_n$ ),  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  приведены в табл. 150.

Таблица 150

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $CH_4$ ,  $CF_4$ ,  $CCl_4$  и  $CBr_4$

| Вещество | $\theta_1$ (1) | $\theta_2$ (2) | $\theta_3$ (3) | $\theta_4$ (3) | $C'_\Phi$     | $C'_S$   |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------|
|          | град           |                |                |                | кал/моль·град |          |
| $CH_4$   | 4196,2         | 2206,5         | 4343,6         | 1878,9         | — 8,8339      | — 0,8848 |
| $CF_4$   | 1306,7         | 625,2          | 1830           | 909            | 6,1226        | 14,0717  |
| $CCl_4$  | 659            | 314            | 1115           | 446            | 11,3733       | 19,3224  |
| $CBr_4$  | 386,5          | 176,3          | 966,4          | 261,1          | 16,6522       | 24,6013  |

Погрешности значений термодинамических функций  $CH_4$ ,  $CF_4$ ,  $CCl_4$  и  $CBr_4$ , приведенных в указанных выше таблицах II тома Справочника, обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных и учетом ангармоничности колебаний молекул. Первая причина является доминирующей при  $T < 1000^\circ K$ , вторая — при более высоких температурах. Суммарные погрешности значений  $\Phi_{3000}^*$  для  $CH_4$ ,  $CF_4$ ,  $CCl_4$  и  $CBr_4$  оцениваются в 0,7; 2,6; 2,4 и 3,5 кал/моль·град, соответственно.

Для  $CH_4$ ,  $CCl_4$  и  $CF_4$  во II томе Справочника приводятся таблицы вириальных коэффициентов и их производных, при помощи которых могут быть учтены поправки на межмолекулярное взаимодействие к значениям термодинамических функций соответствующих идеальных газов (см. табл. 407, 408, 410).

Ниже рассматриваются ранее производившиеся вычисления термодинамических функций  $CH_4$ ,  $CF_4$ ,  $CCl_4$  и  $CBr_4$  и проводится сравнение результатов этих расчетов с результатами соответствующих расчетов, выполненных при подготовке настоящего издания Справочника.

**$CH_4$ .** Результаты вычислений термодинамических функций газообразного метана, опубликованные до 1954 г., рассмотрены Фростом [425, 426] и Юсти [2312]. В последующие годы термодинамические функции метана вычислялись в работах [2450, 1079, 1078, 420, 2489, 2302] по молекулярным постоянным  $CH_4$  и в работе [1933] — на основании использования калориметрических измерений. Термодинамические функции метана, приводимые в работе [4122], в справочниках [3680, 3426, 3507, 137, 418, 2363, 149] и в монографиях [119, 119a] для интервала температур 298,15—1500° K, основаны на результатах соответствующих вычислений Питцера [3254].

В работах Черного и Эрдеша [1079, 1078] термодинамические функции  $CH_4$  вычислены в интервале температур 100—1000° K. В первом издании Справочника термодинамические функции  $CH_4$  вычислены для тех же температур, что и в настоящем издании, на основании несколько отличных значений молекулярных и физических постоянных. В работе [2489] вычислены значения  $\Phi_7^*$  в интервале температур 1000—6000° K. Джонс и Мак-Дауэлл [2302] вычислили термодинамические функции газообразного метана и 11 его дейтеро- и тритий-замещенных<sup>1</sup> в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор и с учетом ядерного спина в интервале температур от —80 до +1000° C<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>  $CD_4$ ,  $CT_4$ ,  $CH_3D$ ,  $CH_2D_2$ ,  $CHD_3$ ,  $CH_3T$ ,  $CH_2T_2$ ,  $CHT_3$ ,  $CD_3T$ ,  $CD_2T_2$ ,  $CDT_3$ .

<sup>2</sup> Вильсоном [4287] для  $CH_4$  вычислена постоянная  $\rho = 1,72 \cdot 10^{-5}$  град<sup>-1</sup>, что позволяет провести приближенный учет центробежного растяжения молекул при вычислении термодинамических функций газообразного метана. Однако такие расчеты не проводились.

. Значения термодинамических функций газообразного метана, вычисленные по молекулярным постоянным  $\text{CH}_4$ , в разных работах незначительно отличаются друг от друга и от значений соответствующих величин табл. 141 (II). Эти различия порядка нескольких сотых  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  обусловлены различиями в принятых значениях молекулярных и физических постоянных.

Обзор результатов определений  $S_{298,15}^*$  газообразного метана по калориметрическим измерениям имеется в справочнике [98], где на основании измерений Франка и Клузиуса [1596] получено значение  $S_{298,15}^* = 44,5 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , находящееся в согласии со значением этой величины, приведенным в табл. 141 (II).

Результаты калориметрических измерений теплоемкости газообразного метана приведены в монографии Юсти [2312] для интервала температур от  $-70$  до  $+208^\circ \text{C}$  и в справочнике [418] для интервала температур  $0-600^\circ \text{C}$ . Халфорд и Миллер [1933] провели весьма точные измерения теплоемкости газообразного метана при  $T = 279^\circ \text{K}$  и  $p \sim 10^{-3} \text{ мм Hg}$  и получили  $C_{v,279}^* = 6,36 \pm 0,06 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Результаты всех этих измерений в пределах погрешности их определения совпадают со значениями соответствующих величин, вычисленными по молекулярным постоянным в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор.

$\text{CF}_4$ . Впервые попытка определить значения термодинамических функций газообразного четырехфтористого углерода была предпринята Эйкеном и Бертрамом [1499]. Последние вычислили значения  $C_v^*$  для  $\text{CF}_4$  в интервале температур  $0-300^\circ \text{C}$ , приняв  $\nu_1 = 1000$ ,  $\nu_2 = 503$ ,  $\nu_3 = 1350$  и  $\nu_4 = 653 \text{ см}^{-1}$  на основании полученного ими инфракрасного спектра  $\text{CF}_4$  в области  $600-1500 \text{ см}^{-1}$  и сравнения значений основных частот молекул  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_4$ . В работе [1499] была также измерена теплоемкость газообразного  $\text{CF}_4$  при  $T = 113$ ,  $173$  и  $199^\circ \text{K}$ .

В дальнейшем Эйкен и Шрёдер [1505] измерили теплоемкость четырехфтористого углерода в интервале температур  $12-145^\circ \text{K}$ , определили теплоту фазового превращения и теплоту плавления  $\text{CF}_4$  и на основании этих данных вычислили  $S_{298,15}^*(\text{CF}_4 \text{ газ}) = 62,43 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}^1$  в прекрасном согласии со значением, вычисленным по молекулярным постоянным  $\text{CF}_4$ , принятым в настоящем Справочнике (см. т. II, табл. 147). Калориметрическое исследование термодинамических свойств четырехфтористого углерода в интервале температур  $12-95^\circ \text{K}$  было проведено Кострюковым, Саморуковым и Стрелковым [252]. В работе [252] были уточнены значения температуры тройной точки, теплоты и энтропии фазового перехода, теплоты и энтропии плавления четырехфтористого углерода. Значение  $S_{298,15}^*$  газообразного  $\text{CF}_4$  в работе [252] не вычислялось.

Эйкен и Шрёдер [1505] вычислили также  $S_{298,15}^* = 62,81 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  по молекулярным постоянным  $\text{CF}_4$ , приняв  $\nu_1 = 903$ ,  $\nu_2 = 427$ ,  $\nu_3 = 1350$ ,  $\nu_4 = 652 \text{ см}^{-1}$  и  $I = 62,81 \times 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ . В то же время вычисление  $S_{298,15}^*$  для  $\text{CF}_4$  было выполнено Юстом [4358] на основании следующих значений молекулярных постоянных:  $\nu_1 = 904$ ,  $\nu_2 = 437$ ,  $\nu_3 = 1350$ ,  $\nu_4 = 635 \text{ см}^{-1}$  и  $r_{\text{C-F}} = 1,36 \text{ \AA}$ . Принятые в расчете Юста значения молекулярных постоянных  $\text{CF}_4$  в дальнейшем были использованы Келли [2363] для вычисления термодинамических функций газообразного  $\text{CF}_4$  в интервале температур  $400-1200^\circ \text{K}$ .

После 1950 г. термодинамические функции  $\text{CF}_4$  вычислялись в работах [1283] (для  $T = 100-1000^\circ \text{K}$ ), [361] (для  $T = 298,2-1000^\circ \text{K}$ ), [1678] (для  $T = 100-1500^\circ \text{K}$ ), [496] (для  $T = 100-1000^\circ \text{K}$ ) и при подготовке первого издания настоящего Справочника (для  $T = 293,16-6000^\circ \text{K}$ ). Во всех этих расчетах, за исключением работы [496], термодинамические функции  $\text{CF}_4$  вычислялись в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. В работе [496] расчет термодинамических функций  $\text{CF}_4$  в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор дополнен приближенным учетом ангармоничности колебаний по эмпирической формуле Мак-Каллоха и его сотрудников [2698] с использованием найденных экспериментально Мейзи [2796] значений теплоемкости  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Однако величины этих поправок при температурах, для которых про-

<sup>1</sup> В дальнейшем в справочниках [2363, 98] на основании использования результатов калориметрических измерений Эйкена и Шрёдера [1505] было получено значение  $S_{298,15}^*(\text{CF}_4, \text{ газ}) = 62,8 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

дились расчеты, незначительны (около  $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $\Phi_{1000}^*$ ). Эти поправки значительно меньше величин погрешностей, обусловленных неточностью принятых значений молекулярных постоянных.

Основное различие в значениях термодинамических функций  $\text{CF}_4$ , полученных в работах [1283, 361, 1678, 496], в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлено различиями в принимаемых значениях межатомного расстояния  $r_{\text{C-F}}$ . В расчетах Деккера, Мейстера, Кливленда [1283], Свердлина и Годнева [361] принималось  $r_{\text{C-F}} = 1,36 \text{ \AA}$ . В работах [1678] и [496] принимались идентичные значения для произведения  $I_A I_B I_C = 3240 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ , близкое к принятому в настоящем Справочнике<sup>1</sup>. Полученные в работе [1678] значения термодинамических функций  $\text{CF}_4$  практически совпадают со значениями соответствующих величин табл. 147 (II). Небольшие отличия значений соответствующих величин, приведенных в работе [496], обусловлены учетом поправок на ангармоничность колебаний. Вследствие различия в принятых значениях  $r_{\text{C-F}}$  в работах [1283, 361] и в настоящем Справочнике соответствующие значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  отличаются примерно на  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

В первом издании Справочника на основании результатов электронографического исследования Гофмана и Ливингстона [2094] принималось  $r_{\text{C-F}} = 1,317 \text{ \AA}$ . Этим в основном и объясняется, что в первом издании Справочника для термодинамических функций  $\text{CF}_4$  были получены несколько меньшие значения, чем в настоящем издании (для  $\Phi_T^*$  разница составляет от  $0,03$  до  $0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ).

$\text{CCl}_4$ . Термодинамические функции газообразного четыреххлористого углерода вычислялись во многих работах. Сводка основных сведений о результатах этих расчетов дается в табл. 151. В этой таблице даны также ссылки на справочные издания, в которых приведены результаты расчетов из соответствующих оригинальных работ. Во всех работах, указанных в табл. 151, термодинамические функции  $\text{CCl}_4$  вычислялись в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Исключение составляет лишь расчет Олбрайта, Гейлегера и Иннеса [496], в котором вводились приближенные поправки для учета ангармоничности колебаний молекулы  $\text{CCl}_4$ . Различия в значениях термодинамических функций  $\text{CCl}_4$ , вычисленных разными авторами, невелики (для  $\Phi_T^*$  по сравнению со значениями, приведенными в табл. 160 (II), они заключены в пределах  $\pm 0,2$  при  $T = 1000^\circ \text{ K}$  и  $\pm 0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 6000^\circ \text{ K}$ ). Они обусловлены главным образом некоторыми различиями в принятых значениях основных частот и длины связи  $\text{C} - \text{Cl}$  молекулы  $\text{CCl}_4$ .

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $\text{CCl}_4$  близки к значениям этих величин, принятым в работах [3857, 3856, 3858, 2726, 1079, 1078, 1678]. Однако в указанных работах приняты меньшие значения  $r_{\text{C-Cl}}$  по сравнению с принятыми в настоящем Справочнике. В расчетах [3857, 3858, 3856, 2726, 1678] принималось  $r_{\text{C-Cl}} = 1,76 \text{ \AA}$ , а в расчетах [1079, 1078] —  $r_{\text{C-Cl}} = 1,755 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что Геллесом и Питцером [1678] допущены неточности при вычислении термодинамических функций  $\text{CCl}_4$ . Так, из сравнения значений  $\Phi_T^*$ , вычисленных в работах [2726, 1079, 1678, 359, 496] и в настоящем Справочнике, и значений принимавшихся молекулярных постоянных  $\text{CCl}_4$  видно, что в работе [1678] для  $\Phi_{1000}^*$  получено значение на  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  больше, чем то, которое должно соответствовать принятым постоянным.

Значения термодинамических функций  $\text{CCl}_4$ , наиболее отличающиеся от приведенных в табл. 160 (II), были получены Свердлиным [359] и Гордоном [1816]. Значение  $\Phi_{1000}^*$ , полученное в работе [359], примерно на  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  меньше, а значение  $\Phi_{1000}^*$  из работы [1816] примерно на столько же больше, чем в табл. 160(II). Расхождения объясняются тем, что в работе [359] приняты явно завышенные значения частот  $\nu_1 = 480$  и  $\nu_3 = 787 \text{ см}^{-1}$ , вычисленные в работе [392] (см. первое примечание на стр. 523), и меньшее чем в настоящем Справочнике значение  $r_{\text{C-Cl}} = 1,755 \text{ \AA}$ . В то же время Гордон [1816] принял для расчета произвольно заниженные значения основных частот  $\text{CCl}_4$ <sup>2</sup>, чтобы

<sup>1</sup> Принятое для  $\text{CF}_4$  значение  $r_{\text{C-F}}$  в работах [1678, 496] не указывается.

<sup>2</sup>  $\nu_1 = 450$ ,  $\nu_2 = 214$ ,  $\nu_3 = 762$ ,  $\nu_4 = 350 \text{ см}^{-1}$ .

Сводка данных о расчетах термодинамических функций газообразного четыреххлористого углерода

| Авторы                                       | Год опубликования | Термодинамические функции  | Справочники и монографии |
|--|-------------------|--|--------------------------|
| Йост и Блэр [4361] . . . . .                 | 1933              | $S_{298}^{\circ}$  | —                        |
| Волд [4120] <sup>a</sup> . . . . .           | 1935              | $C_p^{\circ}$ для $T = 373,15 - 773,15^{\circ}\text{K}$  | [2312, 98]               |
| Лорд и Бланчард [2649] <sup>b</sup>          | 1936              | $S_T^{\circ}$ для $T = 298,15$ и $348,5^{\circ}\text{K}$   | —                        |
| Стивенсон и Бич [3856, 3857, 3858] . . . . . | 1938              | $S_{298,1}^{\circ}$ , $\Phi_T^*$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 291,1 - 600^{\circ}\text{K}$             | [100, 149]               |
| Йост [4358] . . . . .                        | 1938              | $S_{298,1}^{\circ}$  | [98, 2364]               |
| Коб и Лонг [2450] . . . . .                  | 1950              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 273 - 1500^{\circ}\text{K}$    | —                        |
| Мадиган и Кливленд [2726]                    | 1951              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 298 - 1000^{\circ}\text{K}$    | [4384, 119a]             |
| Черный и Эрдеш [1079, 1078]                  | 1953              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 100 - 1000^{\circ}\text{K}$    | —                        |
| Геллес и Питцер [1678] . .                   | 1953              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 100 - 1500^{\circ}\text{K}$    | [119a]                   |
| Свердлин [359] . . . . .                     | 1954              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 298,2 - 1000^{\circ}\text{K}$  | —                        |
| Олбрайт и др. [496] . . .                    | 1954              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 100 - 1000^{\circ}\text{K}$    | —                        |
| Первое издание Справочника . . . . .         | 1956              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 293,16 - 6000^{\circ}\text{K}$                 | —                        |
| Гордон [1816] . . . . .                      | 1958              | $\Phi_T^*$ , $S_T^{\circ}$ , $C_p^{\circ}$ , $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для $T = 298,16 - 2000^{\circ}\text{K}$ | —                        |

<sup>a</sup> На основании значений  $C_p^{\circ}$ , вычисленных Волдом, в работах [3821, 2363] выведены соответствующие эмпирические формулы. Формула для  $C_p^{\circ}$ , полученная Келли [2363], использована им в связи с данными работ [3857, 3856, 3858, 4358] для вычисления  $H_T^{\circ} - H_{298,16}^{\circ}$  и  $S_T^{\circ} - S_{298,16}^{\circ}$  в интервале  $T = 400 - 1000^{\circ}\text{K}$ .

<sup>b</sup> В работе [2649] вычислены значения  $S_{298}^{\circ}$  и  $S_{348,5}^{\circ}$  для всех изотопных разновидностей  $\text{CCl}_4$  и для природной смеси изотопных молекул.

«частично возместить пренебрежение в расчетах ангармоничностью колебаний, центробежным растяжением и колебательно-вращательным взаимодействием». Для длины связи  $\text{C} - \text{Cl}$  Гордон принимал значение  $1,76 \text{ \AA}$ .

В работе Олбрайта и др. [496], так же как в первом и настоящем изданиях Справочника, расчеты были выполнены на основании значений частот  $\text{CCl}_4$ , найденных Класеном [1117] (см. стр. 495). Отличие расчета в настоящем издании Справочника от первого издания и работы [496] состоит в том, что для частоты  $\nu_3$  принималось не наблюдаемое значение  $794 \text{ см}^{-1}$ , а невозмущенное значение этой величины, равное  $775 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому, а также вследствие различия принятых значений  $r_{\text{C-Cl}}$  и физических постоянных значения  $\Phi_T^*$ , приведенные для  $\text{CCl}_4$  в первом и в настоящем издании Справочника, различаются соответственно на  $0,042$ ;  $0,150$  и  $0,165 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 298,15$ ;  $3000$  и  $6000^{\circ}\text{K}$ .

В расчетах Олбрайта и др. [496] была сделана попытка приближенно учесть ангармоничность колебаний  $\text{CCl}_4$  при помощи эмпирической формулы, полученной в работе [2698] на основании экспериментальных данных о теплоемкости  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Однако эта попытка не может быть признана обоснованной (см. стр. 523).

Значения  $S_{298,15}^{\circ}(\text{CCl}_4, \text{газ})$  вычислялись на основании результатов калориметрических измерений в ряде работ. Наиболее точное значение получено Хилденбрандом и МакДоналдом в 1959 г. [2071]. Обзор результатов ранее выполненных калориметрических исследований термодинамических свойств четыреххлористого углерода в области низких температур имеется в справочниках [98, 2364] и в работе [2071]. Хилденбранд и МакДоналд [2071] измерили теплоемкость четыреххлористого углерода в интервале темпера-

тур 17—298° К. На основании этих данных и экстраполяции теплоемкости  $CCl_4$  к 0° К авторы работы [2071] нашли  $S_{298,15}^\circ(CCl_4, \text{жидк.}) = 51,67 \pm 0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Учтя в дальнейшем полученные ими данные для теплоты испарения  $CCl_4$ , поправку на неидеальность и пересчет к стандартным условиям, Хилденбранд и Мак-Доналд получили  $S_{298,15}^\circ(CCl_4, \text{газ}) = 73,92 \pm 0,20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в согласии со значениями, вычисленными в разных работах по молекулярным постоянным, и значением  $S_{298,15}^\circ = 74,107 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , приведенным в табл. 160 (II).

Теплоемкость газообразного четыреххлористого углерода измеряли Эйкен и Сарстедт [1504] при  $T = 465^\circ \text{ К}$  и Аихара [494] при  $T = 279^\circ \text{ К}$ . Результаты этих измерений согласуются в пределах ошибок измерений со значениями теплоемкости  $CCl_4$ , вычисленными по принятым в настоящем Справочнике молекулярным постоянным, если учесть поправки на неидеальность.

**СВг<sub>4</sub>**. Термодинамические функции газообразного четырехбромистого углерода вычислялись по молекулярным постоянным Стивенсоном и Бичем [3857, 3856, 3858] ( $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 291,1 - 600^\circ \text{ К}$  и  $S_{298,1}^\circ$ ), Свердлиным и Годневым [361] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_P^\circ$  и  $\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$  для  $T = 298,2 - 1000^\circ \text{ К}$ ) и Геллесом и Питцером [1678] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_P^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 100 - 1500^\circ \text{ К}$ ). Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для СВг<sub>4</sub>, приведенные в работах [3858, 3857, 3856, 361, 1678] и в табл. 173 (II), согласуются между собой в пределах 0,05 кал/моль·град. Имеющиеся расхождения обусловлены некоторыми различиями в принятых значениях молекулярных и физических постоянных.

В первом издании Справочника термодинамические функции СВг<sub>4</sub> не рассматривались.

#### § 67. ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНА ТИПА $CX_3Y$

В табл. 152, 155, 163, 165, 166, 168, 174, 176, 177, 179, 183, 185, 193, 195, 196 II тома Справочника приведены значения термодинамических функций 15 галоидозамещенных метана типа  $CX_3Y$ , вычисленные для соответствующих идеальных газов в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор по молекулярным постоянным, принятым

Таблица 152

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных галоидозамещенных метана типа  $CX_3Y$

| Вещество            | $\theta_1(1)$ | $\theta_2(1)$ | $\theta_3(1)$ | $\theta_4(2)$ | $\theta_5(2)$ | $\theta_6(2)$ | $C_\Phi$ | $C'_S$  |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------|---------|
|                     | град          |               |               |               |               |               |          |         |
| CH <sub>3</sub> F   | 4192,42       | 2106          | 1508;1        | 4324,7        | 2110,1        | 1723,2        | -0,1983  | 7,7508  |
| CH <sub>3</sub> Cl  | 4206,3        | 1950,4        | 1053,3        | 4376,5        | 2092,9        | 1460,4        | 2,2835   | 10,2326 |
| CH <sub>3</sub> Br  | 4208          | 1878          | 879           | 4397,9        | 2077,3        | 1373,3        | 4,8147   | 12,7638 |
| CH <sub>3</sub> J   | 4194          | 1800,5        | 767,4         | 4405,9        | 2068,7        | 1269,7        | 6,4943   | 14,4434 |
| CHF <sub>3</sub>    | 4366          | 1636          | 1006,6        | 1978          | 1657          | 730,3         | 7,0198   | 14,9689 |
| CHCl <sub>3</sub>   | 4362          | 965,6         | 524,9         | 1752          | 1104,6        | 367,6         | 12,1076  | 20,0567 |
| CHBr <sub>3</sub>   | 4367          | 776           | 319           | 1652          | 944           | 222           | 17,2646  | 25,2137 |
| CHJ <sub>3</sub>    | 4371          | 629           | 220           | 1535          | 832           | 151           | 20,5496  | 28,4987 |
| CF <sub>3</sub> Cl  | 1590          | 1124,7        | 684,6         | 1744          | 806           | 504           | 10,4670  | 18,4161 |
| CF <sub>3</sub> Br  | 1561          | 1097          | 504           | 1735          | 788           | 439           | 12,4439  | 20,3930 |
| CF <sub>3</sub> J   | 1544          | 1066          | 411           | 1705          | 777           | 381           | 13,8844  | 21,8335 |
| CFCl <sub>3</sub>   | 1561          | 770           | 502,9         | 1219          | 573           | 347           | 13,0863  | 21,0354 |
| CFBr <sub>3</sub>   | 1538          | 573           | 314           | 1069          | 440           | 216           | 17,7313  | 25,6804 |
| CCl <sub>3</sub> Br | 1033          | 604           | 355           | 1115          | 424           | 278           | 15,6651  | 23,6142 |
| CClBr <sub>3</sub>  | 1072          | 470           | 304           | 974           | 304           | 201           | 18,3112  | 26,2603 |

в табл. 147. Значения постоянных  $\theta_n(d_n)$ ,  $C_\Phi$  и  $C'_S$ , использованные в расчетах, приведены в табл. 152.

Погрешности значений термодинамических функций галоидозамещенных метана типа  $CX_3Y$  обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных и учетом ангармоничности колебаний. В области температур, меньших  $1000^\circ K$ , погрешности термодинамических функций обусловлены преимущественно неточностью молекулярных постоянных и составляют для  $\Phi_{298,15}^*$  от 0,05 до 0,1 кал/моль·град. В области более высоких температур погрешности термодинамических функций обусловлены преимущественно учетом ангармоничности колебаний и составляют на основании приближенных оценок для  $\Phi_{3000}^*$  от 1 до 3 кал/моль·град.

Для шести галоидозамещенных метана типа  $CX_3Y$  ( $CH_3F$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CHCl_3$ ,  $CFCl_3$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3J$ ) во II томе Справочника приводятся таблицы вириальных коэффициентов и их производных, при помощи которых могут быть учтены поправки на неидеальность (см. т. II, табл. 409, 411, 412, 414—416).

Ниже рассматриваются результаты выполненных ранее расчетов термодинамических функций отдельных галоидозамещенных метана типа  $CX_3Y$  и приводится сравнение результатов этих расчетов со значениями термодинамических функций этих соединений, приведенными во II томе Справочника.

**$CH_3F$ .** Термодинамические функции газообразного фторметана вычисляли Эджелл и Глоклер [1455] ( $S_{298,1}^\circ$  и  $C_p^\circ$  для  $T = 298,1—600^\circ K$ ), Свердлов и Годнев [361] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p^\circ$ ,  $\frac{H_T - H_0}{T}$  для  $T = 298,2—1000^\circ K$ ) и Геллес и Питцер [1678] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p^\circ$ ,  $H_T - H_0$  для  $T = 100—1500^\circ K$ ). Термодинамические функции дейтерозамещенных фторметана не вычислялись.

Значения термодинамических функций  $CH_3F$ , приведенные в работах [1455, 361, 1678] и в табл. 152 (II), различаются незначительно, несмотря на то что в этих работах принимались неодинаковые значения для молекулярных и физических постоянных. Это объясняется тем, что, несмотря на различие значений структурных параметров молекулы  $CH_3F$ , принятых в расчетах, для произведения главных моментов инерции были получены практически совпадающие значения, различия же в значениях отдельных частот, по-видимому, компенсировались при вычислении колебательных составляющих термодинамических функций.

**$CH_3Cl$ .** Термодинамические функции газообразного хлорметана вычисляли Волд [4120] ( $C_p^\circ$  и  $E_T - E_0$  для  $T = 0—500^\circ C$ ), Стивенсон и Бич [3858, 3856, 3857] ( $S_{298,16}^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T - H_0$  для  $T = 291,1—1200^\circ K$ ), Черный и Эрдеш [1080] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p^\circ$ ,  $\frac{H_T - H_0}{T}$  для  $T = 100—1000^\circ K$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p^\circ$ ,  $H_T - H_0$  для  $T = 100—1500^\circ K$ ) и Свердлов [359] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $\frac{H_T - H_0}{T}$ ,  $C_p^\circ$  для  $T = 298,2—1000^\circ K$ ). Термодинамические функции  $CH_3Cl$ , приведенные в справочнике Цейзе [4384], основаны на результатах расчетов, проведенных в работах [4120, 3856, 3857, 3858]. Вычисленные Волдом [4120] значения теплоемкости  $CH_3Cl$  приведены в монографии Юсти [2312] и использованы в работе [3821] для представления температурной зависимости  $C_p^\circ$  в аналитической форме. Результаты расчетов Черного и Эрдеша [1080] и Геллеса и Питцера [1678] приводятся в монографии Введенского [119a]. Термодинамические функции дейтерозамещенных хлорметана не вычислялись.

Выполненные ранее вычисления термодинамических функций  $CH_3Cl$  основывались на устаревших значениях молекулярных постоянных. Однако различия в значениях основных частот мало влияли на результаты расчетов. Наиболее значительное влияние оказали различия в принимавшихся значениях произведения главных моментов инерции. В работах [3857, 3858, 3856, 1080, 359] для этой величины принимались значения, весьма близкие к значению, принятому в настоящем Справочнике. Поэтому результаты этих расчетов хорошо согласуются с данными табл. 163 (II). Принятое в расчетах Геллеса и Питцера [1678] значение  $I_A I_B I_C = 17,9 \cdot 10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$  вычислено для тетраэдрической модели молекулы в предположении, что  $r_{C-H} = 1,10$  и  $r_{C-Cl} = 1,75 \text{ \AA}$ , и значительно отличается от величины

$I_A I_B I_C$ , принятой в настоящем Справочнике (см. табл. 147). Это объясняет наличие систематических расхождений в значениях термодинамических функций  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , приведенных в работе [1678] и в табл. 163 (II). Для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  они составляют примерно  $0,23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

На основании результатов калориметрических измерений Мессерли и Астон [2860] получили значение  $S_{298,15}^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{газ}) = 55,94 \pm 0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , находящееся в согласии со значением  $S_{298,15}^\circ = 56,021 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , приведенным в табл. 163 (II).

**$\text{CH}_3\text{Br}$ .** Термодинамические функции газообразного бромметана вычисляли Стивенсон и Бич<sup>1</sup> [3856, 3857, 3858] ( $S_{298,15}^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 291,1-1200^\circ \text{ K}$ ), Свердлин и Годнев [361] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p$ ,  $\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ , для  $T = 298,2-1000^\circ \text{ K}$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 100-1500^\circ \text{ K}$ ) и Уэйсман и др. [4199] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$ ,  $C_p$  для  $T = 100-1550^\circ \text{ K}$ ). Термодинамические функции дейтерозамещенных бромметана вычисляли Уэйсман и др. [4199] (для  $\text{CD}_3\text{Br}$ ) и Даулинг [1396] (для  $\text{CH}_2\text{DBr}$  и  $\text{CHD}_2\text{Br}$ ).

Различия между значениями термодинамических функций  $\text{CH}_3\text{Br}$ , приведенными в работах [3858, 3857, 3856, 361, 1678, 4199] и в табл. 174 (II), незначительны, несмотря на наличие заметных расхождений между значениями молекулярных и физических постоянных, принятыми в расчетах. Различия в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  не превосходят  $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Лучшее всего согласуются с данными настоящего Справочника результаты расчета Свердлина и Годнева [361]. Небольшие систематические различия между значениями термодинамических функций  $\text{CH}_3\text{Br}$ , приведенными в табл. 174 (II) и в работах [3858, 3857, 3856, 1678, 4199], обусловлены преимущественно различием принимавшихся значений произведения  $I_A I_B I_C$ . В работах [3858, 3857, 3856, 4199] принималось несколько меньшее значение этой величины, чем в настоящем Справочнике, соответствующее  $r_{\text{C-Br}} = 1,91 \text{ \AA}$ , тогда как в работе [1678] ошибочно принималось большее значение, равное  $44,6 \cdot 10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ .

Иган и Кемп [1467] вычислили значение  $S_{298,15}^\circ(\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = 58,61 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  на основании полученных ими результатов калориметрических измерений теплоемкости и теплоты плавления бромметана. Определенное по калориметрическим данным значение энтропии  $\text{CH}_3\text{Br}$  при  $298,15^\circ \text{ K}$  согласуется со значением  $S_{298,15}^\circ = 58,767 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , приведенным в табл. 174 (II).

**$\text{CH}_3\text{J}$ .** Термодинамические функции газообразного йодметана вычисляли Эджелл и Глоклер [1455]<sup>2</sup> ( $S_{298,1}^\circ$  и  $C_p$  для  $T = 198,1-600^\circ \text{ K}$ ), Фенлон и др. [1549]<sup>3</sup> ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 200-1000^\circ \text{ K}$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 100-1500^\circ \text{ K}$ ) и Свердлин [359] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $C_p$ ,  $\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$  для  $T = 298,2-1000^\circ \text{ K}$ ).

Значения термодинамических функций  $\text{CH}_3\text{J}$ , приведенные в работах [1549, 359] и в табл. 193 (II), различаются между собой незначительно. Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [1678], систематически ниже значений соответствующих величин в табл. 193 (II) на  $0,20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . На такую же величину значение  $S_{298,15}^\circ$ , приведенное в работе [1455], выше значения  $S_{298,15}^\circ$ , приведенного в табл. 193 (II). Эти различия обусловлены тем, что в работе [1678] для  $I_A I_B I_C$  ошибочно принято заниженное значение<sup>4</sup>, равное  $55,1 \cdot 10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ , а в работе [1455] для  $I_A I_B I_C$  принято завышенное значение на основании устаревших данных о структуре молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$ .

<sup>1</sup> Вычисленные Стивенсоном и Бичем значения термодинамических функций  $\text{CH}_3\text{Br}$  приводятся в справочнике Цейзе [4384]. Они использованы также Спенсером и Фланнаганом [3820] для представления температурной зависимости теплоемкости бромметана в аналитической форме.

<sup>2</sup> Результаты расчетов Эджелла и Глоклера использованы в работе [3820] для представления температурной зависимости теплоемкости йодметана в аналитической форме.

<sup>3</sup> В работе [1549] вычислены также термодинамические функции  $\text{CD}_3\text{J}$ . Вычисленные в работе [1549] значения термодинамических функций  $\text{CH}_3\text{J}$  и  $\text{CD}_3\text{J}$  приводятся в справочнике Цейзе [4384] и в монографии Введенского [119а].

<sup>4</sup> Вычисление  $I_A I_B I_C$  для тетраэдрической модели молекулы  $\text{CH}_3\text{J}$  по принятым в работе [1678] значениям длин связей C—H и C—J приводит к значению  $I_A I_B I_C = 63,8 \cdot 10^{-117} \text{ (э} \cdot \text{см}^2)^3$ .

**CHF<sub>3</sub>.** Термодинамические функции газообразного трифторметана вычисляли Глоклер и Эджелл [1771] ( $C_p^\circ$  для  $T = 250 - 650^\circ \text{K}$ ), Деккер, Мейстер, Кливленд [1283] ( $T = 298,2 - 1000^\circ \text{K}$ ), Свердлин, Годнев [361] ( $T = 298,2 - 1000^\circ \text{K}$ ) и Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100 - 1500^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции CD<sub>3</sub>F вычислялись в работах [1283]<sup>1</sup> (для  $T = 298,2 - 1000^\circ \text{K}$ ) и [3294] (для  $T = 200 - 1500^\circ \text{K}$ ).

Вследствие незначительных различий в значениях молекулярных постоянных CHF<sub>3</sub>, принимавшихся в работах [1283, 361, 1678] и в настоящем Справочнике, различия между соответствующими значениями термодинамических функций трифторметана не превосходят  $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Вандеркой и Де-Врис [4055] провели довольно точные экспериментальные измерения теплоемкости газообразного трифторметана при низком давлении и получили  $C_{v300} = 10,23 \pm 0,13 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в хорошем согласии со значением этой величины, вычисленным по молекулярным постоянным ( $10,25 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ).

**CHCl<sub>3</sub>.** Термодинамические функции газообразного трихлорметана вычисляли Волд [4120]<sup>2</sup> ( $C_p^\circ$  для  $T = 0 - 500^\circ \text{C}$ ), Стивенсон и Бич [3857, 3856, 3858] ( $S_{298,1}^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 291,1 - 800^\circ \text{K}$ ), Мадиган и Кливленд [2726]<sup>3</sup> ( $T = 298,16 - 1000^\circ \text{K}$ ), Коб и Лонг [2450] ( $T = 273,15 - 1500^\circ \text{K}$ ), Черный и Эрдеши [1079] ( $T = 100 - 1000^\circ \text{K}$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100 - 1500^\circ \text{K}$ ) и Свердлин [359] ( $T = 298,2 - 1000^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции CCl<sub>3</sub> вычисляли Мадиган и др. в работе [2728]<sup>3</sup> ( $T = 298,16 - 1000^\circ \text{K}$ ).

Вычисленные в работах [3858, 3857, 3856, 2726, 2450, 1079, 1678, 359] значения термодинамических функций CHCl<sub>3</sub> в пределах  $\pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  согласуются со значениями соответствующих величин, приведенными в табл. 165 (II). Имеющиеся небольшие различия обусловлены различиями принимавшихся значений молекулярных и физических постоянных.

Экспериментальное измерение теплоемкости газообразного трихлорметана, проведенное Аихара [494], привело к значению  $C_{v279} = 13,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Последнее согласуется в пределах погрешности определения со значением, вычисленным по молекулярным постоянным.

**CHBr<sub>3</sub>.** Термодинамические функции газообразного трибромметана вычисляли Стивенсон и Бич<sup>4</sup> [3856, 3857, 3858] ( $S_{298,1}^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 291,1 - 600^\circ \text{K}$ ), Свердлин и Годнев [361] ( $T = 298,2 - 1000^\circ \text{K}$ ) и Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100 - 1500^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции CDBr<sub>3</sub> были вычислены в работе [1553] (для  $T = 298,16 - 1000^\circ \text{K}$ )<sup>5</sup>.

Значения термодинамических функций CHBr<sub>3</sub>, приведенные в работах [3858, 3857, 3856, 361, 1678] и в табл. 176 (II), согласуются между собой в пределах  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , вычисленные Геллесом и Питцером [1678], меньше соответствующих значений этих величин в табл. 176 (II) примерно на  $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что объясняется главным образом тем, что в работе [1678] для длины связи C — Br принято меньшее значение ( $1,91 \text{ \AA}$ ), чем в настоящем Справочнике. Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , вычисленные Свердлинным и Годневым [361], примерно на  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  больше соответствующих значений этих величин в табл. 176 (II). Это различие обусловлено преимущественно тем, что в работе [361] использовались не наблюдаемые в колебательных спектрах трибромметана значения основных частот, а значения, вычисленные Степановым [392] по устаревшим данным о колебательных спектрах галоидозамещенных метана (см. примечание

<sup>1</sup> Значения термодинамических функций CHF<sub>3</sub> и CDF<sub>3</sub>, вычисленные в работе [1283], приведены в справочнике Цейзе [4384] и в монографии Введенского [119a].

<sup>2</sup> Результаты расчетов приведены в монографии [2312] и использованы в работе [3820] для представления температурной зависимости теплоемкости трихлорметана в аналитической форме.

<sup>3</sup> Вычисленные в работах [2726, 2728] значения термодинамических функций CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>3</sub> приводятся в справочнике Цейзе [4384].

<sup>4</sup> Вычисленные Стивенсоном и Бичем значения термодинамических функций CHBr<sub>3</sub> приводятся в справочнике Цейзе [4384]. Они были использованы в работе [3820] для представления зависимости теплоемкости  $C_p$  трибромметана от температуры в аналитической форме.

<sup>5</sup> Эти данные приводятся в справочнике [4384] и в монографии [119a].

на стр. 523). При этом для двух дважды вырожденных частот  $\nu_6$  и  $\nu_4$  были получены значительно меньшие значения, чем наблюдаемые в колебательных спектрах СНВ<sub>3</sub>.

Экспериментальное измерение теплоемкости газообразного трибромметана, выполненное Аихара [494], привело к значению  $C_{v,279} = 15,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Вычисленное без учета поправок на межмолекулярное взаимодействие значение этой величины равно  $14,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

**СН<sub>3</sub>**. Термодинамические функции газообразного триодметана были вычислены Свердлиным [359, 360] в интервале температур 298,2—1000° К. Расчеты были выполнены на основании использования значений молекулярных постоянных СН<sub>3</sub>, существенно отличающихся от принятых в настоящем Справочнике, что обусловило значительные различия в значениях термодинамических функций СН<sub>3</sub>, приведенных в этих работах и в табл. 195 (II).

В работе [359] для вычисления термодинамических функций СН<sub>3</sub> использованы приближенные значения основных частот, оцененные Масловым [293] при помощи коэффициентов влияния, и значения структурных параметров, определенные Брокуэем в одном из его ранних электронографических исследований [956]. При этом для дважды вырожденной частоты  $\nu_6$  и частоты  $\nu_3$  были приняты завышенные значения, равные 131 и  $350 \text{ см}^{-1}$  соответственно, и для длины связи С—J — значение 2,12 Å, меньшее, чем в настоящем Справочнике. Вычисленные в работе [359] по этим постоянным значения термодинамических функций СН<sub>3</sub> отличаются от приведенных в табл. 195 (II) соответственно на 1,48 и  $2,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{1000}^*$ .

В повторном расчете термодинамических функций СН<sub>3</sub> [360] Свердлин использовал более удовлетворительные значения основных частот, основанные на проведенных им оценках по методу парциальных частот [362]. Полученные в работе [360] значения термодинамических функций СН<sub>3</sub>, в отличие от полученных в работе [359], несколько превосходят значения соответствующих величин табл. 195 (II), что обусловлено заниженными значениями частот  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_6$ , использованными в работе [360] для расчета термодинамических функций СН<sub>3</sub>.

**CF<sub>3</sub>Cl, CFCl<sub>3</sub>**. Термодинамические функции газообразных CF<sub>3</sub>Cl и CFCl<sub>3</sub> вычисляли Юсти и Лангер [2314] ( $C_v^\circ$ ,  $C_p^\circ$  для  $T = 173,15 - 473,15^\circ \text{ К}$ ), Томпсон и Темпл [3974] ( $T = 250 - 600^\circ \text{ К}$  для CF<sub>3</sub>Cl и  $T = 298,16 - 600^\circ \text{ К}$  для CFCl<sub>3</sub>), Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100 - 1500^\circ \text{ К}$ ) и Олбрайт, Гейлегер, Иннес [496] ( $T = 100 - 1000^\circ \text{ К}$ ). Термодинамические функции CF<sub>3</sub>Cl вычисляли, кроме того, Деккер, Мейстер и Кливленд [1283] ( $T = 100 - 1000^\circ \text{ К}$ ), а термодинамические функции CFCl<sub>3</sub> — Бернштейн, Цитлов и Кливленд [769] ( $T = 298,16 - 1500^\circ \text{ К}$ ). В справочнике Цейзе [4384] для CF<sub>3</sub>Cl приводятся значения термодинамических функций, вычисленные в работе [1283], и для CFCl<sub>3</sub> — вычисленные в работе [3974].

Во всех работах, за исключением [496], термодинамические функции CF<sub>3</sub>Cl и CFCl<sub>3</sub> вычислялись в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор, как и в настоящем Справочнике. В работе [496] были приближенно учтены поправки на ангармоничность колебаний молекул CF<sub>3</sub>Cl и CFCl<sub>3</sub>. Для этого использовалась эмпирическая формула, предложенная в работе [2698], и экспериментальные данные о теплоемкости CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, полученные в работе [2796].

Вследствие учета ангармоничности колебаний термодинамические функции CF<sub>3</sub>Cl и CFCl<sub>3</sub>, полученные в работе [496], несколько превосходят значения соответствующих величин, приведенные в других работах и в табл. 166 (II) и 168 (II). Однако в температурном интервале, рассмотренном в работе [496], поправки на ангармоничность колебаний невелики и составляют для  $\Phi_{1000}^*$  (CF<sub>3</sub>Cl) примерно  $0,13 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и для  $\Phi_{1000}^*$  (CFCl<sub>3</sub>) около  $0,30 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Они должны быть более существенны при более высоких температурах. Однако использованный в работе [496] способ учета ангармоничности колебаний не применим при высоких температурах.

Различия между соответствующими значениями термодинамических функций CF<sub>3</sub>Cl и CFCl<sub>3</sub>, приведенными в работах [3974, 1678, 1283, 769] и в табл. 166 (II) и 168 (II), не превосходят  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  и обусловлены различиями в принятых

значениях молекулярных и физических постоянных. Различия в принятых значениях основных частот молекул  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CFCl}_3$  незначительны. Более существенны различия в принятых значениях структурных параметров и соответствующих им значениях произведений главных моментов инерции. Для последних величин в работах [1283, 769] приняты значения, близкие к принятым в настоящем Справочнике. Поэтому значения термодинамических функций  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CFCl}_3$ , полученные в этих работах, близки к приведенным в табл. 166 (II) и 168 (II). В расчетах Томпсона и Темпла [3974] для структурных параметров молекул  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CFCl}_3$  были приняты неточные значения, найденные в раннем электронографическом исследовании Брокуэя [956]. По этим данным были получены более высокие значения  $I_A I_B I_C$ , чем в настоящем Справочнике. В связи с этим в работе [3474] получены более высокие значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , чем в табл. 166 (II) и 168 (II). В работе Геллеса и Питцера [1678] приводятся те же значения произведений  $I_A I_B I_C$  для  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CFCl}_3$ , что и в работе [3974]. Однако, если значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , приведенные в работе [1678], превосходят соответствующие значения этих функций в табл. 166 (II), то для  $\text{CFCl}_3$  приведенные в работе [1678] значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  меньше, чем в табл. 168 (II). Это свидетельствует о том, что приведенные в работе [1678] значения термодинамических функций  $\text{CFCl}_3$  не соответствуют принятым в этой работе молекулярным постоянным  $\text{CFCl}_3$ <sup>1</sup>.

Помимо расчетов по молекулярным постоянным, отдельные значения термодинамических функций газообразных  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CFCl}_3$  были определены экспериментально. Вандеркой и Де-Врис [4055] измерили теплоемкость трифторхлорметана при очень низком давлении по методу «раскаленной нити» и нашли  $C_{v,310}^\circ = 14,10 \pm 0,38 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в согласии с результатами соответствующих расчетов по молекулярным постоянным<sup>2</sup>. Осборн, Гарнер, Дошер и Йост [3148] измерили теплоемкость фтортрихлорметана в интервале температур 14—298° К, а также теплоту плавления и давление паров и на основании всех этих данных вычислили  $S_{298,15}^\circ (\text{CFCl}_3, \text{газ}) = 74,07 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что находится в хорошем согласии со значением  $S_{298,15}^\circ = 74,007 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , приведенным в табл. 168 (II)<sup>2</sup>.

**$\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$ .** Термодинамические функции газообразных  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{CF}_3\text{J}$  вычисляли Мак-Ги, Кливленд и др. [2705] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{ К}$ ) и Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ \text{ К}$ ). Результаты расчетов [2705] приведены в справочнике [4384] и расчетов [1678] — в монографии [119a].

Значения термодинамических функций  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{CF}_3\text{J}$ , приведенные в работах [2705, 1678] и в табл. 177 (II) и 196 (II), близки между собой<sup>3</sup>. Имеющиеся расхождения обусловлены различием принимавшихся значений молекулярных и физических постоянных.

**$\text{CFBr}_3$ .** Термодинамические функции газообразного фтортрибромметана ранее были вычислены Геллесом и Питцером [1678] в интервале температур 100—1500° К. Различие между соответствующими значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в работе [1678] и в табл. 179 (II), составляет 0,04 кал/моль · град. Оно обусловлено различием принятых значений структурных параметров молекулы  $\text{CFBr}_3$ . В расчетах Геллеса и Питцера [1678], по-видимому, были использованы значения структурных параметров  $\text{CFBr}_3$ , найденные Ваутерсом и Ампитинном [4333] при электронографическом исследовании молекулярной структуры фтортрибромметана (см. стр. 508).

**$\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CClBr}_3$ .** Термодинамические функции газообразных  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CClBr}_3$  ранее вычислялись Глоклером и Эджеллом [1772] ( $C_p^\circ$  для  $T = 250\text{—}600^\circ \text{ К}$ ) и Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ \text{ К}$ ). Термодинамические функции  $\text{CCl}_3\text{Br}$  вычисляли Мадиган и Кливленд [2726] ( $T = 298,2\text{—}1000^\circ \text{ К}$ ). Приведенные в справочнике Цейзе

<sup>1</sup> Обращает на себя внимание то, что большая часть значений термодинамических функций  $\text{CFCl}_3$ , приведенных в работе [1678], почти в точности совпадает со значениями соответствующих величин в работе [769], тогда как для  $S_{1500}^\circ$  в работе [1678] приводится явно заниженное значение.

<sup>2</sup> Теплоемкость газообразного фтортрихлорметана при давлении в 1 атм измеряли Беннинг и Мак-Харнесс [744] в интервале температур 311—408° С.

<sup>3</sup> Различие в соответствующих значениях  $\Phi_T^*$  не превосходит 0,08 кал/моль · град.

[4384] значения термодинамических функций  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CClBr}_3$  основаны на результатах вычислений Глокера и Эджелла [1772] и Мадигана и Кливленда [2726]. В монографии [119а] приведены результаты расчетов, полученные в работах [2726, 1678].

Различие между соответствующими значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , приведенными в работе [2726] и в табл. 183 (II), не превосходит  $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , несмотря на наличие заметных различий в принятых значениях молекулярных и физических постоянных. В расчетах Глокера и Эджелла [1772] получены завышенные значения теплоемкости  $C_p^\circ$  для  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , превышающие примерно на  $0,22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  значения соответствующих величин, приведенных в работах [2726, 1678]. Расхождения обусловлены тем, что в работе [1772] были приняты неправильные значения основных частот молекулы  $\text{CCl}_3\text{Br}$ . Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , приведенные в работе [1678], примерно на  $2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  меньше значений этих величин, приведенных в работе [2726] и в табл. 183 (II). Причиной такого резкого расхождения является, по-видимому, ошибка в расчетах Геллеса и Питцера.

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  газообразного хлортрибромметана, приведенные в работе [1678], примерно на  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  ниже соответствующих значений этих величин в табл. 185 (II). Это различие обусловлено неточностями, допущенными Геллесом и Питцером в расчетах. Значения  $C_p^\circ$  для  $\text{CClBr}_3$ , полученные в работах [1772, 1678] при  $T \leq 3000^\circ \text{ K}$ , различаются весьма значительно, что обусловлено различием принятых значений основных частот молекулы  $\text{CClBr}_3$ .

#### § 68. ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНА ТИПА $\text{CX}_2\text{Y}_2$

В табл. 154, 164, 167, 175, 178, 184, 194, 197 II тома Справочника приведены значения термодинамических функций галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_2\text{Y}_2$ , вычисленные для соответствующих идеальных газов в приближении модели гармонической осциллятор — жесткий ротатор по молекулярным постоянным, принятым в табл. 148. Используемые в расчетах значения постоянных  $\theta_n$ ,  $C_\Phi'$  и  $C_S'$  приведены в табл. 153.

Таблица 153

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_2\text{Y}_2$

| Вещество                  | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ | $\theta_8$ | $\theta_9$ | $C_\Phi'$     | $C_S'$  |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------|
|                           | град       |            |            |            |            |            |            |            |            | кал/моль·град |         |
| $\text{CH}_2\text{F}_2$   | 4243       | 2170       | 1606       | 760,5      | 1816       | 4338,2     | 1692,2     | 2065,2     | 1567,8     | 4,8818        | 12,8309 |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  | 4310,2     | 2057,6     | 1025,7     | 405,2      | 1659       | 4374       | 1285       | 1816       | 1076       | 9,0509        | 17,0000 |
| $\text{CH}_2\text{Br}_2$  | 4328       | 2017       | 850        | 250        | 1570       | 4404       | 1165       | 1719       | 932        | 13,3187       | 21,2678 |
| $\text{CH}_2\text{J}_2$   | 4269       | 1942       | 699        | 174        | 1482       | 4388       | 1030       | 1593       | 823        | 16,1404       | 24,0895 |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  | 1580       | 960,0      | 653,5      | 376,2      | 463        | 1327       | 626,3      | 1668       | 643,7      | 12,7130       | 20,6621 |
| $\text{CF}_2\text{Br}_2$  | 1568       | 896        | 489        | 237        | 406        | 1659       | 528        | 1196       | 475        | 16,2237       | 24,1728 |
| $\text{CF}_2\text{J}_2$   | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | 18,7028       | 26,6519 |
| $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ | 1073       | 547        | 348        | 222        | 252        | 1004       | 331        | 1124       | 377        | 17,8859       | 25,8350 |

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций галоидозамещенных метана типа  $\text{CX}_2\text{Y}_2$  обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных и неучетом ангармоничности колебаний. В области температур, меньших  $1000^\circ \text{ K}$ , погрешности термодинамических функций обусловлены преимущественно неточностью принятых значений молекулярных постоянных и составляют для  $\Phi_{298,15}^*$  от  $0,05$  до  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , в области более высоких температур они обусловлены неучетом ангармоничности колебаний и на основании приближенных оценок составляют для  $\Phi_{3000}^*$  от  $1$  до  $3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Ниже рассматриваются проводившиеся ранее вычисления термодинамических функций отдельных галоидозамещенных метана типа  $CX_2Y_2$  и проводится сравнение результатов этих расчетов с соответствующими значениями термодинамических функций этих веществ, приведенными во II томе Справочника.

**$CH_2F_2$ .** Термодинамические функции газообразного дифторметана вычисляли Глоклер и Эджелл [1772] ( $C_p^\circ$  для  $T = 250\text{—}600^\circ K$ ), Свердлин и Годнев [361] ( $T = 298,2\text{—}1000^\circ K$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ K$ ) и Мейстер, Даулинг и Билекки [2848] ( $T = 100\text{—}1000^\circ K$ ). В работе [2848] вычислены также термодинамические функции  $CDHF_2$  и  $CD_2F_2$ .

Значения термодинамических функций  $CH_2F_2$ , приведенные в работах [1678, 361] и в табл. 154(II), незначительно различаются между собой вследствие некоторого различия принятых значений молекулярных и физических постоянных. Различия в соответствующих значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  не превосходят  $0,03 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [2848] и в табл. 154(II), различаются на  $0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 298,15^\circ K$  и на  $0,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 1000^\circ K$ . Эти различия обусловлены тем, что в работе [2848] были приняты устаревшие значения основных частот молекулы  $CH_2F_2$  и неправильное значение длины связи  $C - F$  ( $1,32 \text{ \AA}$ ).

**$CH_2Cl_2$ .** Термодинамические функции газообразного дихлорметана вычисляли Волд [4120] ( $C_p^\circ$ ,  $E_T^\circ - E_0^\circ$  для  $T = 0\text{—}500^\circ C$ ), Стивенсон и Бич [3858, 3857, 3856] ( $S_{298,1}^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 291,1\text{—}800^\circ K$ ), Юсти и Лангер [2313] ( $C_v^\circ$ ,  $C_p^\circ$  от  $-50$  до  $+150^\circ C$ ), Глоклер и Эджелл [1772] ( $C_p^\circ$  для  $T = 250\text{—}600^\circ K$ ), Коб и Лонг [2450] (для  $T = 273,15\text{—}1500^\circ K$ ), Геллес и Питцер [1678] (для  $T = 100\text{—}1500^\circ K$ ) и Свердлин [359] (для  $T = 298,2\text{—}1000^\circ K$ ). Значения теплоемкости  $C_p^\circ$ , вычисленные Волдом [4120], приводятся в монографии Юсти [2312]. Результаты расчетов термодинамических функций  $CH_2Cl_2$ , полученные в работах [3858, 3857, 3856, 1772, 2313], использованы в справочнике Цейзе [4384] при составлении таблиц термодинамических свойств газообразного дихлорметана. Вычисленные Глоклером и Эджеллом [1772] значения  $C_p^\circ$  представлены в работе [3820] в аналитической форме. Термодинамические функции дейтерозамещенных дихлорметана не вычислялись.

В ранних вычислениях термодинамических функций дихлорметана [4120, 3856, 2313, 1772] использовались заниженные значения ряда основных частот молекулы  $CH_2Cl_2$ , что привело к несколько завышенным значениям термодинамических функций. В более поздних расчетах [2450, 1678, 359] для молекулярных постоянных  $CH_2Cl_2$  также избирались значения, недостаточно надежно установленные. Наиболее близкие значения молекулярных постоянных  $CH_2Cl_2$  к принятым в настоящем Справочнике были использованы в работе Геллеса и Питцера [1678]. Это обусловило сравнительно небольшие расхождения между значениями термодинамических функций  $CH_2Cl_2$ , приведенными в работе [1678] и в табл. 164 (II), не превосходящие  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ . Свердлин [359] при вычислении термодинамических функций дихлорметана использовал значения основных частот молекулы  $CH_2Cl_2$ , вычисленные Степановым [392] (см. первое примечание на стр. 523); для частоты  $\nu_4$  им было получено значение, завышенное примерно на  $40 \text{ см}^{-1}$ . Вследствие различия в избранных значениях молекулярных и физических постоянных значения термодинамических функций  $CH_2Cl_2$ , вычисленные Свердлиным, меньше значений соответствующих величин в работе [1678] и в табл. 164 (II). Различия между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в работе [359] и в табл. 164 (II), изменяются от  $0,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 298,15^\circ K$  до  $0,24 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 1000^\circ K$ .

**$CH_2Br_2$ .** Термодинамические функции газообразного дибромметана вычисляли Стивенсон и Бич [3858, 3857, 3856] ( $S_{298,1}^\circ$ ,  $\Phi_T^*$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для  $T = 291,1\text{—}600^\circ K$ ), Эджелл и Глоклер [1455] ( $S_{298,1}^\circ$ ,  $C_p^\circ$  для  $T = 298,1\text{—}600^\circ K$ ), Свердлин и Годнев [361] (для  $T = 298,2\text{—}1000^\circ K$ ), Геллес и Питцер [1678] (для  $T = 100\text{—}1500^\circ K$ ), Даулинг и Мейстер [1397] (для  $T = 100\text{—}1000^\circ K$ ). Приведенные в справочнике Цейзе [4384] значения термодинамических функций  $CH_2Br_2$  основаны на результатах вычислений Стивенсона и Бича [3856, 3857, 3858] и Эджел-

ла и Глоклера [1455]. В работе [3820] на основании расчетов Эджелла и Глоклера [1455] для  $C_p^\circ$  дибромметана составлена эмпирическая аналитическая формула. Термодинамические функции дейтерсзамещенных дибромметана ( $\text{CHDBr}_2$  и  $\text{CD}_2\text{Br}_2$ ) были вычислены Даулингом и Мейстером [1397] (для  $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ).

Во всех ранее выполнявшихся расчетах для основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  принимались значения, определенные по колебательным спектрам жидкого дибромметана, а для структурных параметров — значения, найденные в ранних электронографических исследованиях [100, 101, 2600], согласно которым длина связи  $\text{C} - \text{Br}$  в молекуле  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  равна 1,91 Å. В отличие от этого в настоящем Справочнике при вычислении термодинамических функций газообразного дибромметана для шести из девяти основных частот  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  приняты значения, определенные по колебательным спектрам газообразного дибромметана, а для длины связи  $\text{C} - \text{Br}$  принято значение, равное 1,93 Å, на основании результатов новых, более точных исследований молекулярной структуры галоидозамещенных метана.

В работах Стивенсона и Бича [3856, 3857, 3858] для частоты  $\nu_8$  было принято неправильное значение, равное  $478 \text{ см}^{-1}$ , вследствие чего для  $S_{298,1}^\circ$  и  $H_T^\circ - H_0^\circ$  были получены сильно завышенные значения. Значения  $\Phi_T^*$ , приведенные в работах [3856, 3857, 3858], превышают соответствующие значения  $\Phi_T^*$  в табл. 175 (II) более чем на  $2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что следует приписать численной погрешности, допущенной в работах [3856, 3857, 3858].

Значения  $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$  и  $C_p^\circ$ , приведенные в работах [1455, 361, 1678, 1397] и в табл. 175 (II), согласуются между собой в пределах  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Различие между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в работе [1397] и в табл. 175 (II), не превосходит  $0,03 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  вследствие того, что различия в принятых значениях молекулярных постоянных компенсировали друг друга при вычислении термодинамических функций. Различие между соответствующими значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в работе Геллеса и Питцера [1678] и в табл. 175 (II), составляет примерно  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Это различие обусловлено главным образом тем, что в расчетах [1678] для произведения главных моментов инерции  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  принято ошибочно заниженное значение.

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  в работе Свердлина и Годнева [361], ниже соответствующих значений этих величин из табл. 175 (II) примерно на  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что обусловлено использованием в расчетах [361] для основных частот  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  значений, вычисленных Степановым [392] (см. первое примечание на стр. 523), а также использованием несколько меньшего значения для  $I_A I_B I_C$ , чем в настоящем Справочнике. Основной причиной расхождений являются завышенные значения частот  $\nu_4$  и  $\nu_7$ , принятые в работе [361] равными  $200$  и  $825 \text{ см}^{-1}$ , соответственно.

**$\text{CH}_2\text{J}_2$ .** Термодинамические функции газообразного диiodметана вычисляли Глоклер и Эджелл [1772]<sup>1</sup> ( $C_p^\circ$  для  $T = 250\text{—}600^\circ \text{K}$ ), Волз, Кливленд, Мейстер и Бернштейн [4117 4115] (для  $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ), Геллес и Питцер [1678] (для  $T = 100\text{—}1500^\circ \text{K}$ ) и Свердлин [359] (для  $T = 298,2\text{—}1000^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции дейтерозамещенных диiodметана не вычислялись.

Во всех проводившихся ранее вычислениях термодинамических функций газообразного диiodметана, так же как и в настоящем Справочнике, для основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$  принимались значения, найденные по колебательным спектрам жидкого диiodметана. Вследствие этого значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в табл. 194 (II), несколько завышены. Однако погрешности термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , обусловленные использованием в расчетах основных частот  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , наблюдавшихся в спектрах жидкой фазы, незначительны по сравнению с погрешностями, обусловленными неточностью структурных параметров и учетом в расчетах ангармоничности колебаний. Колебательные составляющие термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , вычисленные в настоящем Справочнике и в работах [1772, 4117, 1678, 359], по-видимому, должны быть близкими, так как во всех этих расчетах использовались практически одинаковые значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$ . Поэтому основная причина

<sup>1</sup> Вычисленные Глоклером и Эджеллом в работе [1772] значения  $C_p^\circ$  диiodметана приводятся в справочнике Цейзе [4384] и были использованы Спенсером и Фленнагеном [3820] для представления температурной зависимости  $C_p^\circ$  диiodметана в аналитической форме.

расхождений между значениями термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{J}_2$  состоит в различии принявшихся значений главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$  и физических постоянных.

В расчетах Волза и др. [4117] и Свердлина [359] главные моменты инерции  $\text{CH}_2\text{J}_2$  вычислялись по структурным параметрам, найденным в электронографическом исследовании Бастиансена [675], согласно которому длина связи С — J в молекуле  $\text{CH}_2\text{J}_2$  равна 2,12 Å. В работе [4117] были неверно вычислены главные моменты инерции  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , вследствие чего значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , приведенные в этой работе, превосходят примерно на 3 кал/моль·град соответствующие значения этих величин в работах [1678, 359] и в табл. 194 (II). Эта ошибка была исправлена авторами работы [4117] в заметке [4115].

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  дийодметана, приведенные в работе [359], меньше соответствующих значений этих величин в табл. 194 (II) примерно на 0,15 кал/моль·град. Это различие обусловлено в основном разницей в принятых значениях длины связи С — J молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$ . В работе Свердлина [359] для  $\text{CH}_2\text{J}_2$  использовались вычисленные Масловым [293] значения основных частот<sup>1</sup>. Последние в пределах  $\pm 10$  —  $\pm 20$  см<sup>-1</sup> согласуются с найденными экспериментально. При вычислении колебательных составляющих термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{J}_2$  эти отклонения компенсировали друг друга и мало повлияли на значения термодинамических функций дийодметана, полученные в работе [359].

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  дийодметана, вычисленные Геллесом и Питцером [1678], ниже соответствующих значений этих величин в табл. 194 (II) примерно на 0,22 кал/моль·град. Это различие связано с использованием в расчетах [1678] ошибочных значений главных моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , полученных в работе [3258]. При  $T = 500^\circ \text{K}$  в работе [1678] были получены аномально высокие значения термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , что связано, по-видимому, с ошибкой в расчете.

$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Термодинамические функции газообразного дифтордихлорметана вычисляли Эйкен и Бертрам [1499] ( $C_p^\circ$  для  $T = 173, 199$  и  $279^\circ \text{K}$ ), Юсти и Лангер [2313] ( $C_p^\circ$  и  $C_p^p$  для  $T = 173$ — $473^\circ \text{K}$ ), Томпсон и Темпл [3974] ( $T = 250$ — $600^\circ \text{K}$ ), Мейзи [2796, 2797] ( $T = 200$ — $1500^\circ \text{K}$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100$ — $1500^\circ \text{K}$ ) и Олбрайт, Гейлегер и Иннес [496] ( $T = 100$ — $1000^\circ \text{K}$ ). Значения термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , вычисленные в работах [3974, 2796, 2797], приводятся в справочнике [4384], а вычисленные в работах [1678] и [496] — в монографии [119a].

В работах [2796, 2797, 496] термодинамические функции  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  вычислены с учетом ангармоничности колебаний, в остальных работах термодинамические функции  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  вычислены в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, как и в настоящем Справочнике.

Мейзи [2796, 2797] провел весьма точные измерения теплоемкости газообразного дифтордихлорметана при  $T = 243,15$  —  $363,15^\circ \text{K}$  и давлениях  $p$  от 1,50 до 0,33 атм. Экстраполируя эти данные к  $p = 0$ , Мейзи получил значения  $C_p^p$  для идеального газа, погрешности которых были оценены равными  $\pm 0,15\%$ . Для тех же значений температуры Мейзи вычислил  $C_p^\circ$  в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, используя значения основных частот  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , найденные Плайлером и Бенедиктом [3277]. При этом вычисленные значения теплоемкости дифтордихлорметана ниже экспериментальных на 0,6 — 0,8%. Это расхождение было приписано неточности определения частоты  $\nu_9$  в работе [3277] ( $\nu_9 = 473$  см<sup>-1</sup>) и отсутствию учета ангармоничности колебаний при вычислении теплоемкости  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  по молекулярным постоянным. Поэтому в окончательном расчете термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  по молекулярным постоянным Мейзи принял для частоты  $\nu_9$  значение, равное 450 см<sup>-1</sup>, и применил метод Стокмейера, Кавана и Микли [3871] для приближенного учета ангармоничности колебаний, определив константы ангармоничности  $x_{ij}$  равными  $7,5 \cdot 10^{-4} (\nu_i + \nu_j)$ , где  $\nu_i, \nu_j$  — основные частоты молекулы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (в см<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>. Следует отметить, что дальнейшие исследования колебательного спектра  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  [1117, 1921] (см. стр. 513) показали, что принятое в расчетах Мейзи значение частоты  $\nu_9$  весьма близко к действительному.

<sup>1</sup> См. второе примечание на стр. 523.

<sup>2</sup> Для остальных основных частот  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  в работе [3871] были приняты значения, рекомендованные Плайлером и Бенедиктом [3277].

Олбрайт, Гейлегер и Иннес [496] для вычисления термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  использовали более точные значения основных частот, полученные Классеном [1117] в результате исследования спектра комбинационного рассеяния газообразного дифтордихлорметана. Приближенный учет ангармоничности колебаний в этих расчетах был проведен по методу, примененному в работе [2698], с использованием результатов измерений теплоемкости  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , полученных Мейзи [2796, 2797]. Вычисленные таким образом в работе [496] значения термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  практически идентичны со значениями соответствующих величин, приведенными в работе [2796, 2797].

Применение в работах [496, 2796, 2797] полуэмпирических методов приближенного учета ангармоничности колебаний при вычислении термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  не обоснованно, так как погрешности, обусловленные неточностью структурных параметров молекулы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  при температурах до  $1000\text{—}1500^\circ\text{K}$ , значительно более существенны, чем погрешности, обусловленные неучетом ангармоничности колебаний. Сами по себе методы учета ангармоничности колебаний, примененные в работах [496, 2796, 2797], ненадежны и могут привести к весьма значительным ошибкам, если их применить для расчета термодинамических функций при более высоких температурах.

Термодинамические функции  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , приведенные в табл. 167 (II), вычислены в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Однако соответствующие значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в этой таблице и в работах [496, 2796, 2797], различаются незначительно. При  $T = 298,15^\circ\text{K}$  они совпадают, а при  $T = 1000^\circ\text{K}$  расходятся на  $0,09 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $\Phi_T^*$  и на  $0,26 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $S_T^\circ$ . Объясняется это тем, что в расчетах [496, 2796, 2797] были использованы несколько заниженные значения главных моментов инерции молекулы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , вычисленные по недостаточно точным данным о ее структуре [956], согласно которым длины связей C—F и C—Cl в молекуле  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  принимались равными 1,35 и 1,74 Å соответственно. В настоящем Справочнике использованы более точные данные [2629], согласно которым длины связей C—F и C—Cl равны соответственно 1,335 и 1,775 Å. Следует отметить, что во всех ранее производившихся вычислениях термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  использовались заниженные значения для главных моментов инерции, основанные на устаревших структурных данных.

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , полученные для  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  в работах [3974, 1678], меньше значений, приведенных в табл. 167 (II). Эти различия обусловлены использованием в работах [3974, 1678] заниженных значений главных моментов инерции молекулы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и завышенных значений частоты  $\nu_9$ .

Экспериментальные определения теплоемкости газообразного дифтордихлорметана, помимо Мейзи [2796, 2797], выполнялись также Эйкеном и Бертрамом [1499] и Баффингтоном и Флейшером [1008]. В работах [1499, 1008] измерения проводились только при атмосферном давлении и со значительно меньшей точностью, чем в работе [2796, 2797].

$\text{CF}_2\text{Br}_2$ . Термодинамические функции газообразного дифтордибромметана вычисляли Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ\text{K}$ ) и Деккер с сотрудниками [1284] ( $T = 100\text{—}1000^\circ\text{K}$ ).

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные для  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  в работе [1678] и в табл. 178 (II), согласуются в пределах  $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В работе [1678] принято несколько меньшее значение произведения главных моментов инерции, чем в настоящем Справочнике, соответствующее  $r_{\text{C-F}} = 1,34$  и  $r_{\text{C-Br}} = 1,91 \text{ Å}$ , и несколько меньшие значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_6$  и  $\nu_8$ . Для последних в Справочнике приняты значения, определенные в работе [1284] по инфракрасному спектру газообразного дифтордибромметана, тогда как в работе [1678] для всех основных частот молекулы  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  были приняты значения, определенные при исследовании спектра комбинационного рассеяния жидкого дифтордибромметана.

При вычислении термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ , приведенных в работе [1284] и в табл. 178 (II), использовались одинаковые значения основных частот, но несколько разные значения структурных параметров молекулы  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ . В работе [1284] принимались  $r_{\text{C-F}} = 1,33$  и  $r_{\text{C-Br}} = 1,91 \text{ Å}$ , а в настоящем Справочнике —  $r_{\text{C-F}} = 1,35$  и  $r_{\text{C-Br}} = 1,93 \text{ Å}$ . Ввиду этого значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [1284], меньше значений соответствующих величин в табл. 178 (II) на  $0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

**CF<sub>2</sub>J<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразного дифтордидодметана ранее не вычислялись.

В настоящем Справочнике поступательные и вращательные составляющие термодинамических функций газообразного дифтордидодметана были вычислены по формулам (II.6), (II.7) и (II.183), (II.184), в которых для произведения главных моментов инерции молекулы CF<sub>2</sub>J<sub>2</sub> использовалось значение, приведенное в табл. 148. Колебательные составляющие термодинамических функций CF<sub>2</sub>J<sub>2</sub> вычислялись по приближенным соотношениям вида

$$\Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{J}_2) = 2\Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{J}) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_4) \quad (\text{XVII.1})$$

через колебательные составляющие термодинамических функций CF<sub>3</sub>J и CF<sub>4</sub>, вычисленные для данного Справочника по принятым основным частотам соответствующих молекул. Соотношения вида (XVII.1) были избраны из ряда других возможных соотношений такого типа на основании серии расчетов колебательных составляющих термодинамических функций CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> по аналогичным формулам и сравнения полученных результатов со значениями, вычисленными по основным частотам молекулы CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, принятым в Справочнике. Это сравнение показало, что наилучшее согласие достигается при использовании в расчетах соотношений вида

$$\Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{Br}_2) = 2\Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{Br}) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_4),$$

по аналогии с которыми для расчета колебательных составляющих термодинамических функций CF<sub>2</sub>J<sub>2</sub> были приняты соотношения вида (XVII.1).

**CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразного дихлордидобромметана вычисляли Глоклер и Эджелл [1772] ( $C_p^\circ$  для  $T = 250\text{--}600^\circ\text{K}$ ), Дейвис, Кливленд и Мейстер [1273] ( $T = 100\text{--}1000^\circ\text{K}$ ), Геллес и Питцер [1678] ( $T = 100\text{--}1500^\circ\text{K}$ ). Результаты расчетов Глоклера и Эджелла использованы в работе [3820] для составления уравнения температурной зависимости  $C_p^\circ$ . Значения термодинамических функций CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, вычисленные в работе [1273], приводятся в справочнике [4384], а вычисленные в работе [1678] — в монографии [119a].

Для теплоемкости  $C_p^\circ$  дихлордидобромметана Глоклер и Эджелл [1772] получили более высокие значения, чем в расчетах [1273, 1678], выполненных позднее. Это объясняется использованием в расчетах [1772] для большей части основных частот молекулы CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> заниженных значений, полученных при исследовании спектра комбинационного рассеяния жидкого дихлордидобромметана. Различие между соответствующими значениями  $C_p^\circ$  в расчетах [1772, 1273] составляет 0,10 кал/моль·град.

В настоящем Справочнике и в работе [1273] при вычислении термодинамических функций CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> использованы одинаковые значения основных частот. Приведенные в работе [1273] значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  ниже соответствующих значений этих величин в табл. 184 (II) примерно на 0,04 кал/моль·град. Имеющиеся расхождения обусловлены в основном различием принятых значений главных моментов инерции. В работе [1273] они были вычислены для  $r_{\text{C-Cl}} = 1,75$  и  $r_{\text{C-Br}} = 1,93$  Å, тогда как в настоящем Справочнике принималось  $r_{\text{C-Cl}} = 1,77$  и  $r_{\text{C-Br}} = 1,93$  Å.

Значения термодинамических функций CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, приведенные в работе [1678] и в табл. 184 (II), различаются незначительно, хотя принятые в работе [1678] молекулярные постоянные отличны от принятых в настоящем Справочнике. Это произошло потому, что расхождения, обусловленные различием принятых значений моментов инерции и основных частот молекулы CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, при вычислении термодинамических функций компенсировали друг друга.

#### § 69. ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНА ТИПОВ CX<sub>2</sub>YZ И CXYZV

В табл. 170—172, 180—182, 186—192 и 198—203 II тома Справочника приведены значения термодинамических функций 19 галоидозамещенных метана типов CX<sub>2</sub>YZ и CXYZV, вычисленные для соответствующих идеальных газов в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор по молекулярным постоянным, принятым в табл. 149. Используемые в расчетах значения постоянных  $\theta_n$ ,  $C'_\phi$  и  $C'_s$  приведены в табл. 154.

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных галоидозамещенных метана типов  $CX_2YZ$  и  $CXYZV$ 

| Вещество    | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ | $\theta_8$ | $\theta_9$ | $C'_\Phi$     | $C'_S$  |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------|
|             | град       |            |            |            |            |            |            |            |            | кал/моль·град |         |
| $CH_2FCI$   | 4306       | 2115       | 1944       | 1537       | 1093       | 554        | 4385       | 1778       | 1445       | 8,4382        | 16,3873 |
| $CH_2FBr$   | 4306       | 2102       | 1889       | 1511       | 922        | 452        | 4393       | 1765       | 1351       | 10,8034       | 18,7525 |
| $CH_2FJ$    | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | 12,4049       | 20,3540 |
| $CH_2ClBr$  | 4296       | 2045       | 1777       | 1060       | 889        | 327        | 4393       | 1639       | 1229       | 12,6045       | 20,5536 |
| $CH_2ClJ$   | 4286       | 2003       | 1620       | 1033       | 758        | 279        | 4385       | 1702       | 1152       | 14,1675       | 22,1166 |
| $CH_2BrJ$   | 4285       | 1977       | 1532       | 886        | 744        | 207        | 4393       | 1655       | 1085       | 16,1368       | 24,0859 |
| $CHF_2Cl$   | 4349       | 1886       | 1695       | 1164       | 856        | 607        | 1938       | 1606       | 525        | 11,1282       | 19,0773 |
| $CHF_2Br$   | 4335       | 1842       | 1633       | 1033       | 830        | 345        | 1934       | 1594       | 465        | 13,2607       | 21,2098 |
| $CHF_2J$    | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | 14,7616       | 22,7107 |
| $CHFCI_2$   | 4349       | 1885       | 1552       | 1068       | 659        | 397        | 1787       | 1157       | 529        | 12,8235       | 10,7726 |
| $CHFCI_2Br$ | 4349       | 1869       | 1525       | 942        | 613        | 317        | 1729       | 1111       | 450        | 14,8169       | 22,7660 |
| $CHFCI_2J$  | 4339       | 1862       | 1529       | 892        | 517        | 247        | 1683       | 1013       | 426        | 16,6670       | 24,6161 |
| $CHCl_2Br$  | 4357       | 1693       | 1056       | 859        | 475        | 317        | 1751       | 1112       | 309        | 16,1374       | 24,0865 |
| $CHCl_2J$   | 4349       | 1714       | 1088       | 829        | 401        | 242        | 1653       | 963        | 289        | 17,8498       | 25,7989 |
| $CF_2ClBr$  | 1655       | 1255       | 932        | 576        | 547        | 432        | 1586       | 633        | 288        | 15,9244       | 23,8735 |
| $CF_2ClJ$   | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | 17,2815       | 25,2306 |
| $CF_2BrJ$   | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | 18,8710       | 26,8201 |
| $CFCl_2Br$  | 1538       | 1121       | 721        | 481        | 436        | 309        | 1187       | 561        | 292        | 17,0013       | 24,9504 |
| $CFCl_2J$   | 1529       | 1137       | 665        | 489        | 384        | 230        | 1073       | 440        | 281        | 18,5356       | 26,4847 |

Погрешности значений термодинамических функций галоидозамещенных метана типов  $CX_2YZ$  и  $CXYZV$  обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных и неучетом ангармоничности колебаний. В области температур, меньших  $1000^\circ K$ , погрешности термодинамических функций обусловлены преимущественно неточностью молекулярных постоянных и составляют для  $\Phi_{298,15}^*$  примерно  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В области более высоких температур погрешности термодинамических функций обусловлены преимущественно неучетом ангармоничности колебаний и составляют для  $\Phi_{3000}^*$  от 1 до  $3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

**$CH_2FCI$ .** Термодинамические функции газообразного фторхлорметана ранее вычислялись Глоклером и Эджеллом [1772] ( $C'_p$  для  $T = 250\text{—}600^\circ K$ ) и Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ K$ ). Термодинамические функции дейтерозамещенных фторхлорметана не вычислялись.

Значения теплоемкости  $CH_2FCI$ , приведенные в работе [1772], больше вычисленных в работе [1678] примерно на  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  вследствие использования заниженных значений ряда частот  $CH_2FCI$ , найденных по спектру комбинационного рассеяния жидкого фторхлорметана. В расчетах Геллеса и Питцера [1678] и выполненных для настоящего Справочника использовались идентичные значения основных частот молекулы  $CH_2FCI$ , определенные на основании исследования инфракрасного спектра газообразного фторхлорметана. Расхождения на  $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными для  $CH_2FCI$  в работе [1678] и в табл. 170 (II), обусловлены главным образом тем, что в расчетах Геллеса и Питцера были использованы несколько заниженные значения главных моментов инерции молекулы  $CH_2FCI$ , вычисленные в работе [3258] для тетраэдрической модели молекулы в предположении, что длины связей  $C - H$ ,  $C - F$  и  $C - Cl$  равны соответственно 1,10; 1,34 и  $1,75 \text{ \AA}$ .

**$CH_2FBr$ ,  $CH_2ClJ$ ,  $CH_2BrJ$ ,  $CHFCI_2Br$ ,  $CF_2ClBr$ .** Термодинамические функции газообразных  $CH_2FBr$ ,  $CH_2ClJ$ ,  $CH_2BrJ$ ,  $CHFCI_2Br$  и  $CF_2ClBr$  ранее вычислялись только Геллесом и Пит-

цером [1678]. Термодинамические функции дейтерозамещенных  $\text{CH}_2\text{FBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClJ}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrJ}$  и  $\text{CHFClBr}$  не вычислялись.

Значения  $\Phi_T^*$  для  $\text{CH}_2\text{FBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClJ}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ ,  $\text{CHFClBr}$  и  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ , приведенные в работе [1678], меньше соответствующих значений этой величины, приведенных в табл. 180, 200, 201, 192 и 189 II тома Справочника, на 0,06; 0,02; 0,07; 0,10 и 0,04 кал/моль·град, соответственно. Эти различия обусловлены преимущественно различиями принятых значений произведений главных моментов инерции, поскольку в работе [1678] были приняты несколько меньшие значения длин связей  $\text{C}-\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$ ,  $\text{C}-\text{Br}$  и  $\text{C}-\text{J}$  в молекулах галоидозамещенных метана, чем в настоящем Справочнике. Для  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  в работе [1678] произведение главных моментов инерции было принято равным  $60800 \cdot 10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ , хотя принятым в этой работе значениям структурных параметров молекулы  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  соответствует значение  $62\,990 \cdot 10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ .

**$\text{CH}_2\text{FJ}$ ,  $\text{CHF}_2\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClJ}$ ,  $\text{CF}_2\text{BrJ}$ .** Термодинамические функции газообразных  $\text{CH}_2\text{FJ}$ ,  $\text{CHF}_2\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CF}_2\text{BrJ}$  ранее не вычислялись.

В настоящем Справочнике поступательные и вращательные составляющие термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{FJ}$ ,  $\text{CHF}_2\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CF}_2\text{BrJ}$  были вычислены по формулам (II.6), (II.7) и (II.183), (II.184), в которых для произведений главных моментов инерции молекул этих веществ использовались значения, приведенные в табл. 149. Колебательные составляющие термодинамических функций вычислялись по приближенным соотношениям:

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{кол}}^*(\text{CH}_2\text{FJ}) &= \frac{1}{2} \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CH}_2\text{F}_2) + \frac{1}{2} \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CH}_2\text{J}_2), \\ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CHF}_2\text{J}) &= \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{J}) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CHF}_3) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_4), \\ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{ClJ}) &= \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CFCl}_3) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{J}) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{Cl}_2), \\ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{BrJ}) &= \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CFBr}_3) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{J}) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{Br}_2)\end{aligned}\quad (\text{XVII.2})$$

через колебательные составляющие термодинамических функций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ , вычисленные для данного Справочника по основным частотам колебаний соответствующих молекул. Соотношения (XVII.2) были избраны из ряда других возможных соотношений такого типа на основании серии расчетов колебательных составляющих термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{FBr}$ ,  $\text{CHF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  и  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  по аналогичным формулам и сравнения полученных результатов со значениями, вычисленными по основным частотам соответствующих молекул, принятым в Справочнике. Это сравнение показало, что наилучшее согласие достигается при использовании в расчетах соотношений:

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{кол}}^*(\text{CH}_2\text{FBr}) &= \frac{1}{2} \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CH}_2\text{F}_2) + \frac{1}{2} \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CH}_2\text{Br}_2), \\ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CHF}_2\text{Br}) &= \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{Br}) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CHF}_3) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_4), \\ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{ClBr}) &= \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CFCl}_3) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{Br}) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{Cl}_2), \\ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{Br}_2) &= \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CFBr}_3) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_3\text{Br}) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{CF}_2\text{Br}_2),\end{aligned}$$

по аналогии с которыми для расчета колебательных составляющих термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{FJ}$ ,  $\text{CHF}_2\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClJ}$  и  $\text{CF}_2\text{BrJ}$  были приняты соотношения (XVII.2).

**$\text{CH}_2\text{ClBr}$ .** Термодинамические функции газообразного хлорбромметана ранее вычислялись Вебером, Мейстером, Кливлендом [4190] ( $T = 100 - 1000^\circ \text{K}$ ) и Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100 - 1500^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции дейтерозамещенных хлорбромметана не вычислялись.

При вычислении термодинамических функций  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  в работах [4190, 1678] были использованы несколько заниженные значения произведения главных моментов инерции<sup>1</sup>. Расхождение между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными для  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  в работе [4190] и в

<sup>1</sup> В работе [4190] принималось  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,76$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,91 \text{ \AA}$ , а в работе [1678] —  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,75$ ,  $r_{\text{C}-\text{Br}} = 1,91 \text{ \AA}$ .

табл. 186 (II), равные 0,03 — 0,04 *кал/моль·град*, обусловлены различием принятых значений произведения главных моментов инерции и физических постоянных.

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , приведенные для  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  в работе [1678] при  $T = 298,15^\circ \text{K}$ , почти в точности совпадают со значениями соответствующих величин в табл. 186 (II). При более высоких температурах значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , полученные в работе [1678], несколько превосходят значения соответствующих величин в табл. 186 (II). Это различие обусловлено тем, что в расчетах [1678] для  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  были приняты заниженные значения основных частот, найденные Плайлером и Бенедиктом [3277] по инфракрасному спектру жидкого хлорбромметана.

**$\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHFCl}_2$ .** Термодинамические функции газообразных дифторхлорметана и фтордихлорметана вычислялись Глоклером и Эджеллом [1771] ( $C_p^\circ$  для  $T = 250\text{—}650^\circ \text{K}$ ), Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ \text{K}$ ) и Уэйсманом, Мейстером и Кливлендом [4200] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ). Результаты расчетов Глоклера и Эджелла приведены в справочнике [4384], а результаты расчетов Геллеса и Питцера — в монографии [119a]. Термодинамические функции  $\text{CDF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CDFCl}_2$  были вычислены Уэйсманом и др. [4200] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ).

В расчетах Глоклера и Эджелла [1771] были приняты заниженные значения основных частот молекул  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHFCl}_2$ , найденные по спектрам комбинационного рассеяния соответствующих веществ в жидком состоянии и частично оцененные авторами работы [1771] в результате сравнения основных частот ряда галоидозамещенных метана. Вследствие этого значения теплоемкости  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHFCl}_2$ , полученные в работе [1771], больше значений соответствующих величин, вычисленных позднее в работах [1678, 4200], на 0,45 и 0,07 *кал/моль·град*, соответственно.

В расчетах Геллеса и Питцера [1678] использовались те же значения основных частот молекул  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHFCl}_2$ , что и в настоящем Справочнике. В расчетах Уэйсмана и др. [4200] принятые значения основных частот  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHFCl}_2$  незначительно отличаются от значений, принятых в Справочнике. Поэтому различия значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , приведенных для  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHFCl}_2$  в работах [1678, 4200] и в табл. 171 (II) и 172 (II), обусловлены прежде всего различиями принятых значений структурных параметров и вычисленных по ним значений произведений главных моментов инерции. Эти различия для  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  составляют 0,04 *кал/моль·град*<sup>1</sup> и для  $\text{CHFCl}_2$  — 0,07 *кал/моль·град*.

Нейлсон и Уайт [3037] вычислили  $S_{232,50}^\circ$  ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , газ) =  $63,92 \pm 0,28$  *кал/моль·град* на основании полученных ими результатов измерений теплоемкости и теплот фазовых переходов дифторхлорметана. Найденное в работе [3037] значение  $S_{232,50}^\circ$  ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , газ) находится в согласии со значением 64,05 *кал/моль·град* этой величины, вычисленным по принятым в Справочнике молекулярным постоянным  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ . Теплоемкости паров дифторхлорметана и фтордихлорметана были измерены Беннигом и Мак-Харнессом [744] при давлении в 1 *атм* в интервалах температуры 322,2 — 408,3° K для  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и 288,9 — 408,3° K для  $\text{CHFCl}_2$ . Результаты этих измерений находятся в согласии со значениями  $C_p^\circ$  соответствующих газов, вычисленными по молекулярным постоянным в работах [1678, 4200].

**$\text{CHF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHFBBr}_2$ .** Термодинамические функции газообразных дифторбромметана и фтордибромметана вычислялись Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ \text{K}$ ) и в работах Палма, Мейстера и др. [3006, 3169] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ). Термодинамические функции  $\text{CDF}_2\text{Br}$  вычисляли Палм, Волз и Мейстер [3169] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ).

Значения термодинамических функций  $\text{CHF}_2\text{Br}$ , приведенные в работе [3169] и в табл. 181 (II), практически совпадают. Незначительные различия вызваны некоторым различием принятых значений структурных параметров молекулы  $\text{CHF}_2\text{Br}$ . Различие между соответствующими значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , приведенными для  $\text{CHF}_2\text{Br}$  в работе [1678] и в табл. 181 (II), составляют от 0,5 до 0,9 *кал/моль·град*. Они обусловлены в основном тем, что в расчетах [1678] для частоты  $\nu_6$  молекулы  $\text{CHF}_2\text{Br}$  было принято сильно завышенное значение 380  $\text{см}^{-1}$ , полученное на основании оценки (см. стр. 517). Кроме того, в расчетах [1678] для произве-

<sup>1</sup> Такие же расхождения получаются, если вычислить термодинамические функции  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  на основании экспериментальных значений вращательных постоянных молекул  $\text{CHF}_2\text{Cl}^{35}$  и  $\text{CHF}_2\text{Cl}^{37}$ , полученных в работе [171a] (см. первое примечание на стр. 517).

дения главных моментов инерции была принята значительно меньшая величина, чем в настоящем Справочнике.

Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные для  $\text{CHFBr}_2$  в работе [1678] и в табл. 182 (II), различаются примерно на  $0,06 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  преимущественно за счет различия в принятых значениях произведения главных моментов инерции. В работе [3006] значения термодинамических функций  $\text{CHFBr}_2$  не приводятся, поскольку они оказались идентичными со значениями соответствующих величин, вычисленными ранее Геллесом и Питцером [1678].

**$\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ .** Термодинамические функции газообразного дихлорбромметана и хлордибромметана вычислялись Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ \text{K}$ ) и в работах Мейстера, Кливленда и др. [3292, 3297] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ). В работах [3292, 3297] были вычислены также термодинамические функции  $\text{CDCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CDClBr}_2$ .

Значения основных частот  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CHClBr}_2$ , принятые в настоящем Справочнике и в работах [3292, 3297], идентичны. В расчетах Геллеса и Питцера [1678] для основных частот  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CHClBr}_2$  принимались несколько меньшие значения, найденные Плайлером и Бенедиктом [3277] при изучении инфракрасных спектров соответствующих жидкостей. Поэтому колебательные составляющие термодинамических функций  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CHClBr}_2$ , вычисленные в работе [1678], должны быть больше вычисленных для Справочника. Вращательные составляющие термодинамических функций  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CHClBr}_2$ , вычисленные для настоящего Справочника, должны быть несколько больше, чем в работах [3292, 3297, 1678], так как в этих работах для произведений главных моментов инерции были приняты меньшие значения, чем в настоящем Справочнике. Благодаря некоторой компенсации расхождений отдельных составляющих, значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные для  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CHClBr}_2$  в работе [1678], отличаются от приведенных в табл. 187 (II) и 188 (II) не больше чем на  $0,03 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Различие значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенных для  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  в работе [3292] и для  $\text{CHClBr}_2$  в работе [3297], и соответствующих значений, приведенных в табл. 187 (II) и 188 (II), составляет примерно  $0,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

**$\text{CFCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CFClBr}_2$ .** Термодинамические функции газообразных фтордихлорбромметана и фторхлордибромметана вычислялись Геллесом и Питцером [1678] ( $T = 100\text{—}1500^\circ \text{K}$ ) и Джильбертом, Петровским, Даулингом и Кливлендом [1744] ( $T = 100\text{—}1000^\circ \text{K}$ ).

При вычислении термодинамических функций  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  в настоящем Справочнике использовались такие же значения основных частот молекул, что и принятые в расчетах Геллеса и Питцера [1678]. Поэтому расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными для этих веществ в работе [1678] и в табл. 190 (II) и 191 (II), составляющие от  $0,06$  до  $0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , обусловлены различием принятых значений главных моментов инерции. В расчетах, выполненных в работе [1744] для основных частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_7$  молекул  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$ , были приняты значения на  $15\text{—}19 \text{ см}^{-1}$  большие, чем в настоящем Справочнике<sup>1</sup>, а для длин связей  $\text{C—F}$ ,  $\text{C—Cl}$  и  $\text{C—Br}$  — меньшие значения, равные соответственно  $1,35$ ;  $1,75$  и  $1,91 \text{ \AA}$ . Вследствие этого значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [1744] для  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$ , меньше соответствующих значений этих величин в табл. 190 (II) и 191 (II) на  $0,20\text{—}0,27 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (в случае  $\text{CFCl}_2\text{Br}$ ) и  $0,10\text{—}0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (в случае  $\text{CFClBr}_2$ ).

### Раздел 3. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Из 69 галоидозамещенных метана лишь для 19 соединений<sup>2</sup> известны экспериментальные данные, на основании которых могут быть определены теплоты образования. Анализ этих данных, проведенный Юдиным и Хачкурузовым [471], показал, однако, что лишь для 16 галоидозамещенных метана могут быть определены достаточно надежные значения теплот образования<sup>3</sup>. В работе [471] показано, что на основании экспериментальных значений

<sup>1</sup> См. первое примечание на стр. 521.

<sup>2</sup>  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ .

<sup>3</sup> Экспериментальные данные, имеющиеся для  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CHBr}_3$ , не позволяют определить достаточно точные значения теплоты образования этих соединений.

теплот образования 16 галоидозамещенных метана могут быть определены теплоты образования остальных 53 галоидозамещенных метана с погрешностью порядка  $\pm 5$  ккал/моль. Для этого в работе [471] теплоты образования галоидозамещенных метана были вычислены тремя независимыми методами: по средним энергиям разрыва связей, по теплотам сгорания, вычисленным по методу Хараша [2392], и по интерполяционным формулам типа формул Бернштейна [761]. Результаты этих расчетов весьма близки и хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Окончательный выбор расчетных значений теплот образования галоидозамещенных метана и оценки вероятных величин погрешностей производились при помощи сравнительного графического метода Карапетьянца (см. стр. 159).

Расчетные значения теплот образования галоидозамещенных метана были получены также П. Масловым и Ю. Масловым [293]. Однако их расчеты были выполнены на основе простой аддитивной схемы с использованием недостаточно обоснованных исходных данных, поэтому результаты этих расчетов в настоящем Справочнике не использовались.

Настоящий раздел Справочника составлен в основном по материалам статьи Юдина и Хачкурузова [471]<sup>1</sup>. Для метана и 19 его галоидозамещенных в § 70 кратко обосновывается выбор принятых для них в Справочнике значений теплот образования. Для остальных 26 галоидозамещенных метана, рассматриваемых в Справочнике, приняты расчетные значения теплот образования, рекомендованные в работе [471]. Принятые значения теплот образования и энергий диссоциации метана и 45 его галоидозамещенных приведены в табл. 155. Погрешности приведенных в табл. 155 расчетных значений теплот образования галоидозамещенных метана оцениваются в  $\pm 5$  ккал/моль, а для  $\text{CH}_2\text{FCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{FBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ ,  $\text{CHFBr}_2$  и  $\text{CClBr}_3$  — в  $\pm 8$  ккал/моль.

#### § 70. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ МЕТАНА И ЕГО ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ

**$\text{CH}_4$  (газ).** Теплота сгорания метана определялась рядом исследователей. Однако большая часть работ была выполнена в прошлом столетии, когда точность калориметрических измерений была невысока. Обзор результатов этих исследований приводится в работе Россини [3492].

В 1931 г. Россини [3492, 3490] определил теплоту сгорания метана, используя компенсационный метод калориметрических измерений. Экспериментальная методика Россини исключала обычные калориметрические ошибки, связанные с непосредственным измерением тепловых эффектов. Совершенная техника измерений и тщательный анализ реагентов и продуктов сгорания позволили Россини с большой точностью определить значение теплоты образования метана. Результаты первоначальных определений [3492] были впоследствии уточнены им в работах [3500, 3340], в которых получено  $\Delta H^\circ_{298,15} = -212,798 \pm \pm 0,072$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ_f_{298,15} = -17,889 \pm 0,075$  ккал/моль. Почти одновременно с Россини теплоту сгорания метана определили Рот и Банзе [3517] ( $\Delta H^\circ_{298,15} = -213,27 \pm \pm 0,64$  ккал/моль), что совпадает в пределах погрешностей измерений с данными Россини.

В настоящем Справочнике для теплоты образования метана принимается значение

$$\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{CH}_4, \text{газ}) = -17,88 \pm 0,08 \text{ ккал/моль},$$

<sup>1</sup> В 1961 г. Скуратов и Колесов [381a] опубликовали критические замечания в отношении работы [471], в которых справедливо указали на необходимость проведения дальнейших экспериментальных термодинамических исследований галоидозамещенных метана. Однако авторы заметки [381a] считают, что такие исследования должны вестись только на основании калориметрических методов. Между тем Байбуз [806] успешно применил для этих целей метод взрыва газовых смесей в сферической бомбе (см. примечания на стр. 550—553). Ценные данные могут быть получены на основании измерений равновесий, при кинетических исследованиях и методом электронного удара. В работе [471] были рассмотрены все имеющиеся экспериментальные данные, которые могут быть использованы для вычисления теплот образования галоидозамещенных метана вне зависимости от того, какими методами эти данные были получены. Можно согласиться с авторами заметки [381a], что в работе [471] в ряде случаев указываются заниженные оценки погрешностей рекомендуемых значений теплот образования галоидозамещенных метана. Однако авторы настоящего Справочника не могут согласиться с отрицательным мнением авторов заметки [381a] о методах расчета теплот образования галоидозамещенных метана, примененных в работе [471], и о рекомендованных в ней значениях теплот образования ряда соединений этого класса.

основанное на экспериментальных данных Россини [3492, 3490, 3500, 3340] с учетом небольшого изменения в атомных весах углерода и водорода. Принятому значению теплоты образования  $\text{CH}_4$  соответствует

$$D_0(\text{CH}_4) = 392,118 \pm 0,45 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{CH}_3\text{F}$  (газ).** Неизвестны какие-либо калориметрические данные, которые могли быть использованы для определения теплоты образования фторметана. Последняя величина, однако, может быть приближенно определена по результатам измерений, полученным в работах [2661, 2559, 1328] при изучении диссоциативной ионизации  $\text{CH}_3\text{F}$  под действием электронных ударов.

Вычисления, основанные на использовании величин потенциала появления иона  $\text{CH}_3^+$  и потенциала ионизации радикала  $\text{CH}_3$ , полученных в работах [2661, 2559], и значений теплот образования  $\text{F}$  и  $\text{CH}_3$ , принятых в Справочнике, приводят к  $\Delta H^\circ_f_{298}(\text{CH}_3\text{F}, \text{газ}) = -59 \text{ ккал/моль}^1$ . Данные Дайблера и Риза [1328] приводят к значениям теплоты образования  $\Delta H^\circ_f_{298}(\text{CH}_3\text{F}, \text{газ})$ , равным  $-62$  и  $-79 \text{ ккал/моль}$  с погрешностью  $\pm 15 \text{ ккал/моль}$ .

Более надежное значение теплоты образования фторметана определено Юдиным и Хачкурузовым [471] в результате вычислений этой величины тремя различными методами <sup>2</sup> и сравнения по методу Карапетьянца полученных расчетных значений  $\Delta H^\circ_f_{298}(\text{CH}_3\text{F}, \text{газ})$  с экспериментальными значениями теплот образования других галоидозамещенных метана <sup>3</sup>. В работе [471] для  $\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{CH}_3\text{F}, \text{газ})$  было получено значение

$$\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{CH}_3\text{F}, \text{газ}) = -68 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации

$$D_0(\text{CH}_3\text{F}) = 409,084 \pm 5,0 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{CH}_3\text{Cl}$  (газ).** Теплоту сгорания газообразного хлорметана определяли Бергло [786] и Томсен [3983]. Более надежное значение теплоты сгорания хлорметана получено Томсеном ( $\Delta H_{c_{291}} = -176,95 \text{ ккал/моль}$ ), которое и принималось в термохимических справочниках [3508, 813, 98] для расчета теплоты образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Ему соответствует значение  $\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -19,6 \text{ ккал/моль}$ .

Лачер с сотрудниками [2508] определили с высокой точностью теплоту гидрирования хлорметана при  $521^\circ \text{K}$  ( $\Delta H^\circ_{521} = -19,665 \pm 0,045 \text{ ккал/моль}$ ). Расчеты, основанные на результатах, полученных в работе [2508], и данных настоящего Справочника о термодинамических свойствах компонентов реакции гидрирования хлорметана, приводят к значению

$$\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -20,62 \pm 0,10 \text{ ккал/моль,}$$

принятому в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{CH}_3\text{Cl}) = 371,782 \pm 0,45 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{CH}_3\text{Br}$  (газ).** Теплоту сгорания бромметана измеряли Томсен [3983] и Бергло [786]. Вычисленные по данным работ [3983, 786] значения  $\Delta H^\circ_f_{298}(\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ})$  равны соответственно  $-8,2$  и  $-11,8 \text{ ккал/моль}$ . В термохимических справочниках [3508, 813, 98] принято первое значение.

Результаты термохимических исследований Хартли, Притчарда и Скиннера [1961, 1962] и А. Карсона, Е. Карсона и Уильмсхурста [1067] позволяют существенно уточнить значение теплоты образования  $\text{CH}_3\text{Br}$ . В работах [1961, 1962] были измерены теплоты

<sup>1</sup> Такой же результат получен Маргрейвом [2771] и Лафтом [2677].

<sup>2</sup> По средним энергиям разрыва связей, по величине теплоты сгорания фторметана, вычисленной по методу Хараша [2392], и по интерполяционной формуле Бернштейна [761].

<sup>3</sup> Рассмотрены следующие ряды соединений:  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_3\text{I}$ ;  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_4$ .

растворения  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{HgBr}_2$  и теплота бромирования диметилртути в этиловом спирте. В работе [1067] определена теплота сгорания жидкой диметилртути. Вычисления, проведенные на основании значений термодимических величин, найденных в работах [1961, 1962, 1067], приводят к значению

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,6 \pm 0,5 \text{ ккал/моль},$$

принятому в настоящем Справочнике, которому соответствует

$$D_0(\text{CH}_3\text{Br}) = 357,603 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{CH}_3\text{J}$  (газ).** Теплота сгорания газообразного йодметана измерялась Томсеном [3983] и жидкого йодметана — Бертло [792]. Результаты измерений Томсена приводят к значению  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{газ}) = -0,45 \text{ ккал/моль}$ , которому соответствует  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{жидк.}) = -7,4 \text{ ккал/моль}$ , тогда как Бертло получил  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{жидк.}) = -1,8 \text{ ккал/моль}$ . Это последнее значение для теплоты образования  $\text{CH}_3\text{J}$  (жидк.) было принято в термодимических справочниках [3508, 813, 98].

Выполненные в работах [1961, 1962, 1067, 1067a] термодимические исследования позволили существенно уточнить значение теплоты образования йодметана.

Хартли, Притчард и Скиннер [1961, 1962] измерили теплоту реакции йодирования диметилртути в метиловом спирте и теплоты растворения компонентов этой реакции в метиловом спирте. А. Карсон, Е. Карсон и Уильмсурст [1067] измерили теплоту сгорания диметилртути. Результаты измерений, полученные в работах [1961, 1962 и 1067], позволяют определить значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{жидк.}) = -2,3 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ .

Карсон, Картер и Пэдди [1067a] измерили в адиабатическом калориметре теплоту восстановления жидкого йодметана раствором  $\text{LiAlH}_4$  в эфире и теплоту реакции между гидридом лития и йодом в растворе  $\text{LiAlH}_4$  в эфире. Результаты этих измерений позволяют определить значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{жидк.}) = -2,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ .

Значения теплоты образования жидкого йодметана на данных работ [1961, 1962, 1067, 1067a], по точности определения равноценны. Поэтому в Справочнике принимается значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{жидк.}) = -2,6 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$ . Поскольку теплота испарения йодметана в стандартных условиях равна  $6,7 \text{ ккал/моль}$  [3508], для теплоты образования газообразного йодметана принимается значение

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_3\text{J}, \text{газ}) = 4,1 \pm 0,7 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CH}_3\text{J}) = 343,704 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{CH}_2\text{F}_2$  (газ).** Теплота сгорания газообразного дифторметана в калориметрической бомбе определялась Нейгебауэром и Маргрейвом [3049, 3052]. На основании полученных результатов измерений в работе [3052] было вычислено значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CH}_2\text{F}_2, \text{газ}) = -105,5 \text{ ккал/моль}$ . Однако найденное в работе [3052] значение теплоты образования дифторметана ненадежно из-за несовершенства экспериментальной методики, использованной в этой работе. На неточность этого значения указывает также сравнение со значениями, определенными расчетными методами по надежно установленным теплотам образования галогидозамещенных метана.

В работе [2677] приводится значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298}(\text{CH}_2\text{F}_2, \text{газ}) = -110 \text{ ккал/моль}$ , вычисленное Лафтом по оцененным им значениям энергий разрыва связей  $\text{C} - \text{H}$  и  $\text{C} - \text{F}$  в молекуле  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Однако в работе [2677] ничего не сообщается о методе, примененном для оценки значений последних величин.

Юдиным и Хачкурузовым [471] теплота образования дифторметана вычислялась тремя независимыми методами<sup>1</sup>, и получены значения, равные  $-118, -121$  и  $-121 \text{ ккал/моль}$ . Первое из расчетных значений наилучшим образом согласуется с экспериментальными значениями теплот образования других галогидозамещенных метана, если сравнение

<sup>1</sup> См. второе примечание на стр. 545.

проводить на основе графической методики Карапетьянца. Поэтому в настоящем Справочнике для теплоты образования дифторметана принимается значение

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{F}_2, \text{газ}) = -118 \text{ ккал/моль},$$

погрешность которого оценивается в  $\pm 5$  ккал/моль. Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{CH}_2\text{F}_2) = 426,040 \pm 5,2 \text{ ккал/моль}.$$

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (газ).** Теплота сгорания жидкого дихлорметана измерялась Бертло и Ожье [798]; их данным соответствует значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{жидк.}) = -31,3$  ккал/моль.

Гораздо более точны результаты измерений теплоты сгорания жидкого дихлорметана, полученные Смитом с сотрудниками [3786]:  $\Delta H_{c298,15} = -144,517 \pm 0,400$  ккал/моль. Приведенное значение относится к следующему состоянию продуктов сгорания: HCl (1 : 600 H<sub>2</sub>O) и CO<sub>2</sub> (газ). Эти данные в сочетании с данными [3508] о теплоте растворения HCl и теплоте испарения CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> позволяют рассчитать  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{жидк.}) = -29,3 \pm 0,4$  ккал/моль и

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{газ}) = -22,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}.$$

Приведенное значение теплоты образования газообразного дихлорметана принято в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 350,837 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}.$$

**CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (газ).** Калориметрическое измерение теплоты сгорания жидкого дийодметана было осуществлено Бертло [792], который для состава продуктов сгорания: CO<sub>2</sub> (газ), H<sub>2</sub>O (жидк.), J<sub>2</sub> (тв.) нашел  $\Delta H_{c298}(\text{CH}_2\text{J}_2, \text{жидк.}) = -178,4$  ккал/моль. Расчеты, основанные на использовании этих данных и принятых в настоящем Справочнике значений термодимических величин, приводят к значению  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{J}_2, \text{жидк.}) = 16$  ккал/моль. В сочетании со значением теплоты испарения йодметана при температуре 298,15° К, равной  $11,5 \pm 0,5$  ккал/моль<sup>1</sup>, приведенный результат позволяет определить значение теплоты образования газообразного дийодметана:

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{J}_2, \text{газ}) = 27 \text{ ккал/моль}^2,$$

принятое в настоящем Справочнике. Погрешность принятого значения теплоты образования CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> оценивается в  $\pm 4$  ккал/моль. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{CH}_2\text{J}_2) = 294,772 \pm 4 \text{ ккал/моль}.$$

**CHF<sub>3</sub> (газ).** Теплота сгорания газообразного трифторметана в калориметрической бомбе была измерена Нейгебауэром и Маргрейвом [3052], что позволило этим исследователям определить  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CHF}_3, \text{газ}) = -162,6$  ккал/моль. Этот результат не согласуется, однако, с результатами вычислений величины  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CHF}_3, \text{газ})$  разными методами, основанными на использовании надежно установленных теплот образования галоидометанов (см. [471]). Кроме того, вызывает сомнение надежность примененной в работе [3052] методики измерения теплового эффекта газовых реакций в калориметрической бомбе. Поэтому представляет интерес использование для определения теплоты образования трифторметана результатов экспериментальных измерений, полученных при исследовании диссоциативной ионизации CHF<sub>3</sub> под действием электронных ударов.

Фармер с сотрудниками [1530] измерили потенциал появления ионов CF<sub>3</sub><sup>+</sup> при диссоциативной ионизации CHF<sub>3</sub> под действием электронных ударов и потенциал ионизации радикала CF<sub>3</sub>. Расчеты, проведенные в работе [471] на основании указанных данных,

<sup>1</sup> Оценка, основанная на результатах применения нескольких полуэмпирических методов расчета теплот испарения, изложенных в работах [468, 469].

<sup>2</sup> В термодимическом справочнике Бюро стандартов США [3508] принято значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{CH}_2\text{J}_2, \text{газ}) = 25$  ккал/моль, найденное Быховским и Россини [813] по данным Бертло [792] и оцененному ими значению теплоты испарения дийодметана.

приводят к значению  $D_{298}(F_3C-H) = 102 \pm 2$  ккал/моль. Точно такое же значение  $D_{298}(F_3C-H)$  получено в работе [471] на основании результатов экспериментального исследования кинетики фотолиза  $CHF_3$ , приведенных в работе [3359]. Расчет, основанный на использовании полученного в работе [471] значения  $D_{298}(F_3C-H)$  и теплот образования  $CF_3$  и  $H$ , принятых в настоящем Справочнике, приводит к следующему значению теплоты образования трифторметана:

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHF_3, \text{газ}) = -170 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение удовлетворительно согласуется с найденными экспериментально теплотами образования других галоидометанов. Близкое значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHF_3, \text{газ}) = -168$  ккал/моль было вычислено Лафтом [2677] на основании использования значения энергии диссоциации связи  $C-F$  в молекуле  $CHF_3$ , найденного экстраполяцией в ряду энергий диссоциации связей углерод — галоид других трехзамещенных галоидометанов.

Приведенное выше значение теплоты образования трифторметана представляется значительно лучше обоснованным, чем найденное Нейгебауэром и Маргрейвом [3052] по результатам калориметрических измерений. Ввиду этого оно принято в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(CHF_3) = 445,071 \pm 2,5 \text{ ккал/моль.}$$

**$CHCl_3$  (газ).** Теплоту сгорания трихлорметана определяли Берто [789], Томсен [3983], Каблуков и Перельман [200] и Смит с сотрудниками [3786]. Однако лишь результаты, полученные последними исследователями, могут быть использованы для установления значения теплоты образования трихлорметана, так как приведенные в работах [789, 200] значения теплоты сгорания трихлорметана не отнесены к определенному состоянию продуктов сгорания. Значение же теплоты сгорания трихлорметана, найденное Томсеном [3983], содержит большую погрешность, величину которой трудно установить<sup>1</sup>.

Смит с сотрудниками [3786] провели измерение теплоты сгорания жидкого трихлорметана по методу кварцевой спирали и получили значение  $\Delta H_{c298,15} = -113,146$  ккал/моль, соответствующее следующему конечному состоянию продуктов сгорания:  $CO_2$  (газ),  $HCl$  (1 : 600  $H_2O$ ). Расчет, основанный на этих данных, данных справочника [3508] для теплот растворения  $HCl$  и данных настоящего Справочника для прочих термохимических величин, приводит к значению  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHCl_3, \text{жидк.}) = -32,351$  ккал/моль<sup>2</sup>. Дальнейшие расчеты, основанные на использовании этого результата и данных справочника [3508] для теплоты испарения трихлорметана, приводят к значению

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHCl_3, \text{газ}) = -24,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль,}$$

принятому в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(CHCl_3) = 330,629 \pm 0,7 \text{ ккал/моль.}$$

В термохимическом справочнике [3508] принята оценка Быховского и Россини [813]:  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHCl_3, \text{газ}) = -24$  ккал/моль.

**$CHBr_3$  (газ).** Калориметрическое измерение теплоты сгорания жидкого трибромметана было выполнено Каблуковым и Перельманом [200] ( $\Delta H_{c298} = -90,11$  ккал/моль), но не был определен состав продуктов сгорания. Поэтому калориметрические данные, полученные в работе [200], не могут быть использованы для вычисления теплоты образования трибромметана.

В термохимическом справочнике [3508] принята оценка Быховского и Россини  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHBr_3, \text{газ}) = +6$  ккал/моль.

Расчеты Юдина и Хачкурузова [471], выполненные по средним энергиям разрыва связей по теплоте сгорания, рассчитанной по методу Хараша [2392] и по интерполяционной формуле Бернштейна [761], привели к значениям  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(CHBr_3, \text{газ})$ , равным  $+10,0$ ;

<sup>1</sup> Причины возникновения этой погрешности рассмотрены в работе [471].

<sup>2</sup> В работе [3786] для этой величины приводится значение, равное  $-32,4 \pm 0,4$  ккал/моль.

+7,9 и +10,9 ккал/моль, соответственно, в согласии со значением, найденным по графическому методу Карапетьянца:

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{CHBr}_3, \text{газ}) = 10 \text{ ккал/моль},$$

которое принято в настоящем Справочнике. Погрешность принятого значения теплоты образования трибромметана оценивается в  $\pm 3$  ккал/моль. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{CHBr}_3) = 289,532 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

**CHJ<sub>3</sub> (газ).** Калориметрическое измерение теплоты сгорания твердого трийодметана было выполнено Берто [792]. Полученное им значение  $\Delta H_{c_{291}} = -161,9$  ккал/моль соответствует следующему составу продуктов сгорания: CO<sub>2</sub> (газ), H<sub>2</sub>O (жидк.), J<sub>2</sub> (тв.). Расчеты, проведенные на основании этих данных и принятых в настоящем Справочнике значений термодимических величин, приводят к  $\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{CHJ}_3, \text{тв.}) = 33,7$  ккал/моль. Этот результат в сочетании со значениями теплоты плавления  $\Delta H_{m_{298,15}} = 3,9$  ккал/моль [3508] и испарения  $\Delta H_{v_{298,15}} = 13,2 \pm 0,5$  ккал/моль<sup>1</sup> трийодметана приводит к значению

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{CHJ}_3, \text{газ}) = 51 \text{ ккал/моль}^2,$$

принятому в настоящем Справочнике. Погрешность принятого значения теплоты образования газообразного трийодметана оценивается в  $\pm 5$  ккал/моль. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{CHJ}_3) = 245,083 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

**CF<sub>4</sub> (газ).** Теплота образования четырехфтористого углерода впервые была определена Вартенбергом и Шютте [4171] на основании полученных ими результатов калориметрических измерений теплоты фторирования углерода. Полученное в работе [4171] значение  $\Delta H^{\circ f}_{298}(\text{CF}_4, \text{газ}) = -162,5$  ккал/моль, принятое в термодимических справочниках [3508, 813, 98], вычислено в предположении, что при фторировании углерода образуется только четырехфтористый углерод. Руфф и Бретшнейдер [3552] исследовали продукты фторирования углерода и нашли, что в них, кроме CF<sub>4</sub>, содержатся еще другие фториды углерода. Поскольку не представлялось возможным выполнить достаточно точный количественный анализ продуктов фторирования углерода, термодимические исследования этой реакции в дальнейшем не проводились.

Для определения теплоты образования CF<sub>4</sub> Вартенберг [4157] предложил измерять теплоту сгорания щелочных металлов в четырехфтористом углероде. В работе [4157] с этой целью он измерил теплоту сгорания калия в четырехфтористом углероде и на основании полученных результатов измерений нашел  $\Delta H^{\circ f}_{298}(\text{CF}_4, \text{газ}) = -231$  ккал/моль. Однако этот результат не мог считаться надежным ввиду того, что в работе [4157] не был проведен надлежащий анализ состава исходных веществ и конечных продуктов реакции. Этот недочет был устранен в термодимических исследованиях Керкбрайда и Дейвидсона [2408] и Воробьева и Скуратова [129, 130], применивших, кроме того, более совершенную технику калориметрических измерений.

Керкбрайд и Дейвидсон [2408], так же как и Вартенберг [4157], измеряли теплоту сгорания калия в CF<sub>4</sub>. Воробьев и Скуратов [129, 130] измерили теплоту сгорания натрия в CF<sub>4</sub>. Согласно измерениям Керкбрайда и Дейвидсона [2408], тепловой эффект реакции 4K (тв.) + CF<sub>4</sub> (газ) = C (графит) + 4KF (тв.) при 298,15° K равен  $-319,8$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{CF}_4, \text{газ}) = -219,4 \pm 2,0$  ккал/моль<sup>3</sup>. Согласно измерениям

<sup>1</sup> Теплота испарения определена авторами Справочника равной  $13,2 \pm 0,5$  ккал/моль на основании вычислений по формуле Форкрана [1583, 468] с  $Tm = 398^\circ \text{K}$  [3508], а также в результате расчета по правилу Менделеева с поправочным членом [469] (с использованием теплот испарения CHCl<sub>3</sub> и CHBr<sub>3</sub>).

<sup>2</sup> Быховский и Россини [813] на основании использования результатов калориметрических измерений Берто [792] оценили  $\Delta H^{\circ f}_{291}(\text{CHJ}_3, \text{газ}) = +44$  ккал/моль.

<sup>3</sup> В работе [2408] получено  $\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{CF}_4, \text{газ}) = -218 \pm 2$  ккал/моль в связи с использованием значения  $\Delta H^{\circ f}_{298,15}(\text{KF, тв.})$ , отличного от принятого в настоящем Справочнике.

Воробьева и Скуратова [129, 130], тепловой эффект реакции  $4\text{Na (тв.)} + \text{CF}_4 \text{ (газ)} = \text{C (графит)} + 4\text{NaF (тв.)}$  при  $298,15^\circ \text{K}$  равен  $-325,5 \pm 2,2 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствует  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -220,9 \pm 2,3 \text{ ккал/моль}^1$ .

Помимо измерения теплот сгорания щелочных металлов в четырехфтористом углероде, для определения теплоты образования  $\text{CF}_4$  были выполнены калориметрические измерения тепловых эффектов иных реакций<sup>2</sup>. Скотт, Гуд и Уоддингтон [3666] измерили теплоту сгорания смесей тефлона и парафина во вращающейся бомбе и на основании полученных данных нашли  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -218,3 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ . Джессуп, Мак-Коски и Нелсон [2244] измерили теплоту сгорания метана во фторе, что позволило им вычислить  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -220,3 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}$ . Дуус [1430] и Нейгебауэр и Маргрейв [3050] для определения теплоты образования  $\text{CF}_4$  измерили тепловые эффекты термического разложения и гидрирования тетрафторэтилена. Дуусом [1430] получено значение  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -212,7 \text{ ккал/моль}$ . Однако Нейгебауэр и Маргрейв [3050] указали на возможность систематических ошибок в измерениях Дууса, обусловленных неполнотой учета тепловых эффектов побочных процессов и недостаточной тщательностью анализа конечных продуктов реакции. Поэтому Нейгебауэр и Маргрейв [3050] заново провели измерения тепловых эффектов реакций термического разложения и гидрирования тетрафторэтилена, применив более совершенные методы анализа конечных продуктов. На основании полученных данных Нейгебауэр и Маргрейв [3050] нашли  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -217,1 \text{ ккал/моль}$ .

Наиболее надежные значения для теплоты образования  $\text{CF}_4$  получены Керкбрайдом и Дейвидсоном [2408] и Воробьевым и Скуратовым [129, 130]. Их результаты подтверждены данными, полученными существенно иными путями [3666, 2244]. Путь, выбранный в исследованиях [1430, 3050], менее надежен ввиду трудности учета всех факторов, влияющих на конечный результат. Следствием неполноты учета этих факторов было явно заниженное значение  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ})$ , полученное Дуусом [1430]. Нейгебауэр и Маргрейв [3050] провели более тщательное исследование, чем Дуус. Однако и они, по-видимому, не смогли полностью учесть некоторые побочные процессы, ввиду чего полученное в работе [3050] значение  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ})$  также должно быть признано заниженным.

На основании рассмотренных выше результатов экспериментальных определений теплоты образования четырехфтористого углерода в настоящем Справочнике принимается значение<sup>3</sup>

$$\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -220 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0 (\text{CF}_4) = 462,173 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{CF}_3\text{Cl}$  (газ).** Теплоту образования трифторхлорметана определяли Керкбрайд и Дейвидсон [2408] и Вартенберг и Шиффер [4169] на основании результатов проведенных ими термохимических исследований сгорания калия в газообразном трифторхлорметане. В работах [2408, 4169] для  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ})$  получены значения, равные соответственно  $-171$  и  $-162 \text{ ккал/моль}$ . Наиболее надежное значение для теплоты образования  $\text{CF}_3\text{Cl}$  получено Керкбрайдом и Дейвидсоном [2408]. Однако сами авторы работы [2408] допускают, что погрешность найденного ими значения теплоты образования  $\text{CF}_3\text{Cl}$  может достигать  $\pm 5 \text{ ккал/моль}$ .

Принятое в настоящем Справочнике значение теплоты образования  $\text{CF}_3\text{Cl}$  основано на использовании данных Мирса и Стала [2825], измеривших тепловые эффекты реакции слож-

<sup>1</sup> В работах [129, 130] получено  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -219,2 \pm 2,3 \text{ ккал/моль}$  в связи с использованием значения  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{NaF}, \text{тв.})$ , отличного от принятого в настоящем Справочнике.

<sup>2</sup> Более детальное рассмотрение результатов исследований [3666, 2244, 1430, 3050] проведено в работе [471].

<sup>3</sup> Принятое в Справочнике значение теплоты образования было подтверждено Байбузом [806], получившим на основании обработки результатов измерений взрывов смесей  $\text{CF}_4$  с  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  значение  $\Delta H^\circ_f_{298,15} (\text{CF}_4, \text{газ}) = -220,1 \pm 1,4 \text{ ккал/моль}$ .

ного замещения и диспропорционирования для  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CF}_3\text{Cl}$  <sup>1</sup>:

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -171,3 \pm 5,0 \text{ ккал/моль}^2,$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CF}_3\text{Cl}) = 423,732 \pm 5,0 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{CF}_3\text{Br}$  (газ).** Энергия диссоциации связи  $\text{C} - \text{Br}$  в молекуле  $\text{CF}_3\text{Br}$  может быть найдена на основании данных о кинетике пиролиза трифторбромметана, полученных в работе [3913], и на основании результатов исследования диссоциативной ионизации  $\text{CF}_3\text{Br}$  методом электронного удара [1530, 1330, 2200]. Шварц и Сион [3913] на основании использования данных о кинетике пиролиза  $\text{CF}_3\text{Br}$  нашли  $D_{298}(\text{F}_3\text{C} - \text{Br}) = 64,5 \text{ ккал/моль}$ . Юдин и Хачкурузов [471] вычислили эту величину по значениям потенциала появления иона  $\text{CF}_3^+$  при электронной бомбардировке  $\text{CF}_3\text{Br}$  и потенциала ионизации радикала  $\text{CF}_3$ , полученных в работах [1530, 1330, 2200]. Наиболее точные значения последних величин получены в работах [1530, 1330]. Им соответствует значение  $D_{298}(\text{F}_3\text{C} - \text{Br}) = 64,6 \text{ ккал/моль}$ , находящееся в прекрасном согласии со значением этой величины, найденным Шварцем и Сионом [3913]. Данные последней работы позволяют определить  $D_{298}(\text{F}_3\text{C} - \text{Br}) = 65 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ . Вычисления, основанные на использовании приведенного значения  $D_{298}(\text{CF}_3 - \text{Br})$  и принятых в Справочнике теплот образования  $\text{CF}_3$  и  $\text{Br}$ , приводят к значению

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CF}_3\text{Br}, \text{газ}) = -158 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

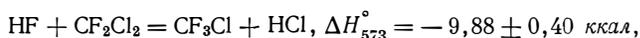
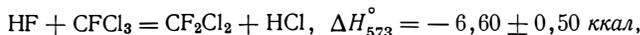
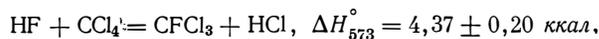
которому соответствует

$$D_0(\text{CF}_3\text{Br}) = 408,383 \pm 3,6 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{CF}_3\text{J}$  (газ).** Энергия диссоциации связи  $\text{C} - \text{J}$  в молекуле  $\text{CF}_3\text{J}$  может быть вычислена на основании данных, полученных методом электронного удара в работах [1330, 2782, 1530]. Вычисленные Юдиным и Хачкурузовым [471] значения  $D_{298}(\text{F}_3\text{C} - \text{J})$  на основании использования данных работ [1330, 2782, 1530] равны соответственно 49, 46 и 57 *ккал/моль*. Последнее значение менее надежно, чем первые два, ввиду менее определенной интерпретации данных, полученных в работе [1530], чем в работах [1330, 2782]. Согласно [471], в наилучшем согласии с расчетным значением теплоты образования  $\text{CF}_3\text{J}$  и с экспериментальными значениями теплот образования других галоидозамещенных метана находится значение  $D_{298}(\text{F}_3\text{C} - \text{J}) = 49 \text{ ккал/моль}$ , соответствующее данным Дайблера и его сотрудников [1330]. Использование указанного значения энергии диссоциации связи  $\text{F}_3\text{C} - \text{J}$  и принятых в Справочнике теплот образования радикала  $\text{CF}_3$  и одноатомного йода приводит к значению

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CF}_3\text{J}, \text{газ}) = -144 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

<sup>1</sup> Мирс и Стал [2825] вели исследования при  $T = 573,15^\circ \text{K}$  и  $p = 1 \text{ атм}$ . Ими получены следующие значения тепловых эффектов газовых реакций:



<sup>2</sup> После окончания работы над Справочником Байбузом [806] в 1961 г. были определены теплоты образования  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  на основе уточненной методики обработки результатов измерений взрывов газовых смесей в сферической бомбе. Работа Байбуза [806] поставила под сомнение надежность данных Мирса и Стала [2825]. Для  $\text{CF}_3\text{Cl}$  в работе [806] было найдено  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -166,2 \pm 2,2 \text{ ккал/моль}$ . Однако предварительные результаты измерений теплоты сгорания  $\text{Na}$  в  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , полученные в МГУ в 1961 г. [41a], привели к значению  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -172,3 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ .

которое принято в Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{CF}_3\text{J}) = 393,263 \pm 5,3 \text{ ккал/моль.}$$

**CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (газ).** Теплоту образования CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> определяли Керкбрайд и Дейвидсон [2408] и Вартенберг и Шиффер [4169] на основании результатов термохимических исследований сгорания калия в газообразном дифтордихлорметане. В работах [2408, 4169] для  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CF}_2\text{Cl}_2, \text{газ})$  получены весьма близкие значения, равные соответственно —112 и —111 ккал/моль<sup>1</sup>. Однако это совпадение не указывает на то, что теплота образования CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> действительно близка к —112 ккал/моль, а скорее свидетельствует об идентичности методики термохимических измерений, примененной в работах [2408, 4169], и наличии однотипных погрешностей при использовании результатов этих измерений для вычисления теплоты образования CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. В работе Керкбрайда и Дейвидсона [2408] погрешность полученного значения теплоты образования CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> оценивается в  $\pm 5$  ккал/моль. В то же время для теплот образования CF<sub>3</sub>Cl и CFCI<sub>3</sub>, основанных на результатах исследования сгорания калия в соответствующих газах, Вартенбергом и Шиффером [4169] получены заниженные значения по сравнению с более надежными результатами Керкбрайда и Дейвидсона [2408] и Мирса и Стала [2825]. Это указывает на наличие в работе Вартенберга и Шиффера [4169] систематических погрешностей, ведущих к заниженным значениям теплот образования фторхлорметанов.

В настоящем Справочнике для теплоты образования CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> принято значение, основанное на использовании результатов измерения тепловых эффектов реакций сложного замещения и диспропорционирования в ряду фторхлорзамещенных метана, полученных Мирсом и Сталом [2825] (см. первое примечание на стр. 551). Расчеты, проделанные с использованием этих данных и значений термохимических величин, принятых в Справочнике, приводят к значению

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CF}_2\text{Cl}_2, \text{газ}) = -119,1 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CF}_2\text{Cl}_2) = 381,801 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

**CFCl<sub>3</sub> (газ).** На основании результатов термохимических исследований сгорания калия в газообразном фтортрихлорметане теплоту образования CFCI<sub>3</sub> определяли Керкбрайд и Дейвидсон [2408], Вартенберг и Шиффер [4169] и Нейгебауэр [3049]. В работах [2408, 4169, 3049] получены значения  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CFCl}_3, \text{газ})$ , равные соответственно —70, —63 и —66,2 ккал/моль<sup>2</sup>. Наиболее тщательное термохимическое исследование сгорания калия во фтортрихлорметане было проведено Керкбрайдом и Дейвидсоном [2408]. Тем не менее возможная погрешность полученного значения теплоты образования CFCI<sub>3</sub> оценивается в работе [2408] в  $\pm 4$  ккал/моль.

Значение теплоты образования CFCI<sub>3</sub>, полученное Керкбрайдом и Дейвидсоном [2408], согласуется со значением, основанным на результатах измерений тепловых эффектов реакций сложного замещения и диспропорционирования в ряду фторхлорзамещенных метана, полученных Мирсом и Сталом [2825] (см. первое примечание на стр. 551)<sup>3</sup>

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CFCl}_3, \text{газ}) = -70,9 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Приведенное значение теплоты образования CFCI<sub>3</sub> принято в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{CFCl}_3) = 343,893 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> При использовании принятых в настоящем Справочнике значений теплот образования KF и KCl данные работ [2408, 4169] приводят к значениям  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CF}_2\text{Cl}_2, \text{газ})$ , равным соответственно —113 и —112 ккал/моль.

<sup>2</sup> При использовании принятых в настоящем Справочнике значений теплот образования KF и KCl данные работ [2408, 4169] приводят к значениям  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CFCl}_3, \text{газ})$ , равным соответственно —71 и —64 ккал/моль.

<sup>3</sup> В 1961 г. Байбуз [806] на основании уточненной методики обработки результатов измерений давления взрывов смесей H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CFCI<sub>3</sub> в сферической бомбе получил значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CFCl}_3, \text{газ}) = -66,4 \pm \pm 2,1$  ккал/моль (см. также второе примечание на стр. 551).

**CCl<sub>4</sub> (газ).** Теплоту сгорания газообразного четыреххлористого углерода измеряли Томсен [3983] и Бертло [791] и жидкого четыреххлористого углерода — Бертло [791] и Смит с сотрудниками [3786]. Томсен [3983] получено явно завышенное значение теплоты сгорания CCl<sub>4</sub> вследствие принципиальных недостатков примененной им экспериментальной методики (см. [471]). Бертло [791] и Смит с сотрудниками [3786] проводили сжигание CCl<sub>4</sub> в калориметрической бомбе, причем в этих исследованиях сжигалась смесь четыреххлористого углерода с парафином, в которой количество CCl<sub>4</sub> составляло 4% от веса парафина. Поскольку у Бертло продукты сгорания такой смеси не были приведены к определенному конечному состоянию, полученные им данные о теплотах сгорания не могли быть использованы для вычисления теплоты образования CCl<sub>4</sub>. Значительно более обстоятельные результаты были получены Смитом с сотрудниками [3786]. Однако фактическая точность найденного ими значения теплоты образования жидкого четыреххлористого углерода ( $\Delta H^\circ f_{298,15} = -29,8 \pm 0,4$  ккал/моль) намного превосходит указанную в работе [3786].

В термохимических справочниках [3508, 813, 98] принято  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  (CCl<sub>4</sub>, газ) =  $-25,5$  ккал/моль, основанное на данных Боденштейна, Гюнтера и Хофмейстера [849], для теплоты гидрирования CCl<sub>4</sub>. Юдиным и Хачкурузовым [471] была заново вычислена теплота гидрирования CCl<sub>4</sub> по данным экспериментальных измерений приведенным в работе [849], с учетом принятого в справочнике [3508] значения теплоты образования азида серебра, применявшегося в работе [849] для иницирования реакции гидрирования CCl<sub>4</sub>. На основании полученного таким образом значения теплоты гидрирования CCl<sub>4</sub> ( $\Delta H^\circ_{293} = -62,09$  ккал/моль CCl<sub>4</sub>), принятый в настоящем Справочнике теплоты образования HCl и с учетом теплоты образования аморфного углерода [3050], в работе [471] было получено значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CCl}_4, \text{газ}) = -24,7 \pm 0,8 \text{ ккал/моль},$$

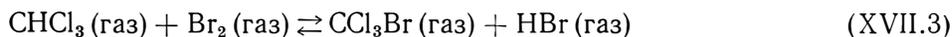
принятое в настоящем Справочнике.

Нейгебауэр [3049] определил теплоту образования CCl<sub>4</sub> на основании результатов измерения теплоты сгорания магния в четыреххлористом углероде. Полученному им значению  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  (CCl<sub>4</sub>, жидк.) =  $-32,3$  ккал/моль соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  (CCl<sub>4</sub>, газ) =  $-24,5 \pm 1,5$  ккал/моль, что находится в согласии с принятым значением<sup>1</sup>. Принятому значению теплоты образования CCl<sub>4</sub> соответствует

$$D_0(\text{CCl}_4) = 307,993 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

**CCl<sub>3</sub>Br (газ).** Теплота образования трихлорбромметана была вычислена Юдиным и Хачкурузовым [471] на основании данных Салливана и Дейвидсона [3900] по кинетике реакции (XVII.3) и результатов исследований CCl<sub>3</sub>Br методом электронного удара, полученных Фармером с сотрудниками [1530].

Салливан и Дейвидсон [3900] изучили кинетику обратимой реакции



в интервале температур 420—455° К и на основании полученных данных вычислили среднее значение теплового эффекта реакции в этом температурном интервале  $\Delta H = -0,9$  ккал. Расчеты, основанные на использовании экспериментальных данных Салливана и Дейвидсона [3900] и принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций компонентов реакции (XVII.3), позволили определить тепловой эффект ее при 0° К равным  $-2,21$  ккал/моль CCl<sub>3</sub>Br, которому соответствует значение<sup>2</sup>

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CCl}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,18 \pm 0,50 \text{ ккал/моль},$$

подтверждаемое расчетами, основанными на данных Фармера и его сотрудников [1530].

<sup>1</sup> Принятое в Справочнике значение теплоты образования CCl<sub>4</sub> подтверждено также опытами Байбуза [806] по измерению давления взрывов смесей H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO и CCl<sub>4</sub> в сферической бомбе. На основании этих данных в работе [806] получено значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  (CCl<sub>4</sub>, газ) =  $-24,6 \pm 1,9$  ккал/моль.

<sup>2</sup> В работе [471] на основании данных [3900] было вычислено значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  (CCl<sub>3</sub>Br, газ) =  $-10,3 \pm 0,5$  ккал/моль, которому соответствует  $\Delta H^\circ f_0$  (CCl<sub>3</sub>Br, газ) =  $-8,13$  ккал/моль.

Принятые значения (в кал/моль) термодимических величин метана и его галогензамещенных в газообразном состоянии

| Вещество                        | $D_0$   | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|---------------------------------|---------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| CH <sub>4</sub>                 | 392 118 | -16 005              | -17 845                     | -17 880                     | 2353                           | 2397                           |
| CH <sub>3</sub> F               | 409 084 | -66 103              | -67 965                     | -68 000 <sup>a</sup>        | 2376                           | 2421                           |
| CH <sub>3</sub> Cl              | 371 782 | -18 751              | -20 586                     | -20 620                     | 2442                           | 2490                           |
| CH <sub>3</sub> Br              | 357 603 | -4 944               | -8 543                      | -8 600                      | 2486                           | 2536                           |
| CH <sub>3</sub> J               | 343 704 | 6 364                | 4 143                       | 4 100                       | 2532                           | 2584                           |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 426 040 | -116 191             | -117 969                    | -118 000 <sup>a</sup>       | 2504                           | 2555                           |
| CH <sub>2</sub> FCl             | 390 183 | -70 284              | -71 973                     | -72 000 <sup>a</sup>        | 2633                           | 2689                           |
| CH <sub>2</sub> FBr             | 376 067 | -56 540              | -59 950                     | -60 000 <sup>a</sup>        | 2720                           | 2778                           |
| CH <sub>2</sub> FJ              | 362 400 | -45 464              | -46 984                     | -47 000 <sup>a</sup>        | 3278                           | 3358                           |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 350 837 | -20 888              | -22 476                     | -22 500                     | 2774                           | 2835                           |
| CH <sub>2</sub> ClBr            | 338 217 | -8 640               | -11 954                     | -12 000 <sup>a</sup>        | 2856                           | 2919                           |
| CH <sub>2</sub> ClJ             | 323 052 | 3 934                | 2 033                       | 2 000 <sup>a</sup>          | 2937                           | 3002                           |
| CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 323 109 | 6 096                | 1 070                       | 1 000 <sup>a</sup>          | 2951                           | 3016                           |
| CH <sub>2</sub> BrJ             | 310 948 | 15 666               | 12 056                      | 12 000 <sup>a</sup>         | 3035                           | 3102                           |
| CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>  | 294 772 | 29 251               | 27 041                      | 27 000                      | 3104                           | 3173                           |
| CHF <sub>3</sub>                | 445 071 | -168 354             | -169 977                    | -170 000                    | 2704                           | 2764                           |
| CHF <sub>2</sub> Cl             | 406 272 | -119 505             | -120 982                    | -121 000 <sup>a</sup>       | 2890                           | 2956                           |
| CHF <sub>2</sub> Br             | 393 259 | -106 864             | -109 961                    | -110 000 <sup>a</sup>       | 3077                           | 2148                           |
| CHF <sub>2</sub> J              | 378 162 | -94 358              | -95 976                     | -96 000 <sup>a</sup>        | 3225                           | 3298                           |
| CHFCl <sub>2</sub>              | 368 495 | -71 678              | -72 987                     | -73 000 <sup>a</sup>        | 3098                           | 3171                           |
| CHFClBr                         | 355 428 | -58 983              | -61 964                     | -62 000 <sup>a</sup>        | 3233                           | 3308                           |
| CHFBr <sub>2</sub>              | 341 353 | -45 280              | -49 941                     | -50 000 <sup>a</sup>        | 3361                           | 3438                           |
| CHCl <sub>3</sub>               | 330 629 | -23 762              | -24 891                     | -24 900                     | 3318                           | 3396                           |
| CHCl <sub>2</sub> Br            | 316 648 | -10 153              | -12 966                     | -13 000 <sup>a</sup>        | 3441                           | 3520                           |
| CHClBr <sub>2</sub>             | 303 578 | 2;545                | -1 944                      | -2 000 <sup>a</sup>         | 3573                           | 3655                           |
| CHBr <sub>3</sub>               | 289 532 | 16 219               | 10 079                      | 10 000                      | 3729                           | 3813                           |
| CHJ <sub>3</sub>                | 245 083 | 52 895               | 51 037                      | 51 000                      | 4016                           | 4105                           |
| CF <sub>4</sub>                 | 462 173 | -218 588             | -219 987                    | -220 000                    | 2972                           | 3044                           |
| CF <sub>3</sub> Cl              | 423 732 | -170 097             | -171 294                    | -171 300                    | 3214                           | 3294                           |
| CF <sub>3</sub> Br              | 408 383 | -155 120             | -157 972                    | -158 000                    | 3367                           | 3450                           |
| CF <sub>3</sub> J               | 393 263 | -142 591             | -143 985                    | -144 000                    | 3493                           | 3577                           |
| CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 381 801 | -118 116             | -119 098                    | -119 100                    | 3469                           | 3555                           |
| CF <sub>2</sub> ClBr            | 371 650 | -108 337             | -110 976                    | -111 000 <sup>a</sup>       | 3619                           | 3708                           |
| CF <sub>2</sub> ClJ             | 357 555 | -96 833              | -97 991                     | -98 000 <sup>a</sup>        | 3769                           | 3860                           |
| CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 357 628 | -94 687              | -98 953                     | -99 000 <sup>a</sup>        | 3800                           | 3891                           |
| CF <sub>2</sub> BrJ             | 344 539 | -84 189              | -86 968                     | -87 000 <sup>a</sup>        | 3956                           | 4049                           |
| CF <sub>2</sub> J <sub>2</sub>  | 329 353 | -71 594              | -72 983                     | -73 000 <sup>a</sup>        | 4014                           | 4110                           |
| CFCl <sub>3</sub>               | 343 893 | -70 158              | -70 904                     | -70 900                     | 3745                           | 3838                           |
| CFCl <sub>2</sub> Br            | 333 962 | -60 599              | -62 982                     | -63 000 <sup>a</sup>        | 3916                           | 4012                           |
| CFClBr <sub>2</sub>             | 320 937 | -47 946              | -51 960                     | -52 000 <sup>a</sup>        | 4092                           | 4191                           |
| CFBr <sub>3</sub>               | 307 905 | -35 286              | -40 937                     | -41 000 <sup>a</sup>        | 4263                           | 4364                           |
| CCl <sub>4</sub>                | 307 993 | -24 208              | -24 709                     | -24 700                     | 4030                           | 4130                           |
| CCl <sub>3</sub> Br             | 291 593 | -8 180               | -10 333                     | -10 448                     | 4186                           | 4287                           |

Таблица 155 (окончание)

| Вещество    | $D_0$   | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-------------|---------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $CCl_2Br_2$ | 280 221 | 2 820                | -963                        | -1 000 <sup>a</sup>         | 4363                           | 4467                           |
| $CClBr_3$   | 267 229 | 15 440               | 10 060                      | 10 000 <sup>a</sup>         | 4573                           | 4680                           |
| $CBr_4$     | 255 219 | 27 078               | 20 082                      | 20 000 <sup>a</sup>         | 4765                           | 4874                           |

<sup>a</sup>Оцененное значение по [471].

Приведенное выше значение теплоты образования  $CCl_3Br$  при  $0^\circ$  К принято в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(CCl_3Br) = 291,593 \pm 0,7 \text{ ккал/моль.}$$

## ЭТИЛЕН И ФТОР-ХЛОРЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛЕНА

( $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $C_2H_2F_2$ ,  $C_2H_2Cl_2$ ,  $C_2H_3F$ ,  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2HF_3$ ,  $C_2HCl_3$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2FCl_3$ ,  $C_2H_2FCl$ ,  $C_2HF_2Cl$ ,  $C_2HFC1_2$ )

Молекулы этилена и его галоидозамещенных весьма сходны по своему строению, ввиду чего целесообразно совместное рассмотрение соединений этого класса. В настоящем Справочнике не рассматриваются бром- и йодзамещенные этилена, вследствие термической непрочности этих соединений при высоких температурах.

Галоидозамещенные этилена целесообразно подразделить на три группы, соответствующие обобщающим формулам  $C_2X_4$ ,  $C_2X_2Y_2$  и  $C_2X_3Y$ ,  $C_2X_2YZ$ ,  $C_2XYZV$ , где X, Y, Z, V — галоген или водород. Молекулы галоидозамещенных этилена типа  $C_2X_4$  обладают наивысшей симметрией (точечная группа симметрии  $V_h$ ); более низкой симметрией обладают молекулы  $C_2X_2Y_2$  (точечные группы симметрии  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  и  $C_2$ ); наименьшей симметрией обладают молекулы  $C_2X_3Y$ ,  $C_2X_2YZ$  и  $C_2XYZV$  (точечная группа симметрии  $C_s$ ). Молекулярные постоянные и термодинамические функции этилена и его фтор- и хлорзамещенных в настоящей главе рассматриваются в соответствии с принадлежностью этих соединений к указанным трем группам.

Для галоидозамещенных этилена типов  $C_2X_2Y_2$  и  $C_2X_2YZ$  известны три изомерные формы: цис-, транс- и несимметричная форма. Различия в значениях термодинамических свойств разных изомерных форм галоидозамещенных этилена малы. Проведенные расчеты показали, что они того же порядка, что и погрешности определения термодинамических свойств этих соединений по имеющимся экспериментальным данным. Поэтому в настоящем Справочнике не приводятся таблицы термодинамических свойств отдельных изомерных форм фтор-хлорзамещенных этилена типов  $C_2X_2Y_2$  и  $C_2X_2YZ$ . В настоящем Справочнике не рассматриваются также полимерные формы этилена и его галоидозамещенных.

## Раздел 1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Исследования спектров этилена и его галоидозамещенных, а также электронографические исследования показали, что молекулы всех этих соединений плоские, с характерной двойной связью между атомами углерода.

Из рассматриваемых в настоящей главе соединений колебательные спектры не были изучены только для  $C_2HFC1_2$ , а структурные параметры экспериментально не определялись для  $C_2F_2Cl_2$ ,  $C_2HF_3$ ,  $C_2HF_2Cl$  и  $C_2HFC1_2$ . Отсутствие этих данных в Справочнике восполнено оценками, основанными на результатах экспериментального изучения спектров и молекулярной структуры других галоидозамещенных этилена.

Сведения о молекулярных постоянных этилена и его галоидозамещенных в основном исчерпываются данными о значениях основных частот и структуре соответствующих молекул. Константы ангармоничности колебаний, взаимодействия колебаний и вращения и постоянные центрального растяжения для молекул этилена и его галоидозамещенных не определялись. Для этилена и некоторых его галоидозамещенных проводились исследования возбужденных электронных состояний.

§ 71. МОЛЕКУЛЫ ТИПА  $C_2X_4$ 

Молекулы этилена и его галоидозамещенных типа  $C_2X_4$  принадлежат к точечной группе симметрии  $V_h$  ( $\sigma = 4$ ) и имеют 12 нормальных колебаний. Полносимметричные колебания с частотами  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  соответствуют растяжению связей C—X, C=C, изменению валент-

ного угла  $X-C-X$  и кручению групп  $CX_2$  вокруг связи  $C=C$ . Остальные восемь частот соответствуют антисимметричным колебаниям в плоскости ( $\nu_5, \nu_6, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ ) и вне плоскости молекулы ( $\nu_7, \nu_8$ ).

В инфракрасных спектрах молекул  $C_2X_4$  активны колебания с частотами  $\nu_7, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ , в спектрах комбинационного рассеяния — колебания с частотами  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_6$  и  $\nu_8$ . Крутильные колебания ( $\nu_4$ ) неактивны ни в инфракрасных спектрах, ни в спектрах комбинационного рассеяния.

Молекулы  $C_2X_4$  не обладают собственным дипольным моментом вследствие принадлежности к точечной группе симметрии  $V_h$ . Поэтому их чисто вращательные спектры могут наблюдаться только при комбинационном рассеянии и не наблюдаются в инфракрасном спектре.

**$C_2H_4$ .** Исследование колебательных спектров этилена начато с 1905 г. [1139] и проводилось в работах многих исследователей, но лишь в 1950 г. удалось дать надежную интерпретацию этих спектров и определить правильные значения основных частот  $C_2H_4$ .

Инфракрасный спектр газообразного этилена в области  $700-4800\text{ см}^{-1}$  исследовали Кобленц [1139], Левин и Мейер [2597], Смит [3790], Гэллоуи и Баркер [1646], Томпсон и Гаррис [3973], Расмуссен и Браттен [3401], Арнетт и Крауфорд [568], Плайлер [3270], Аллен и Плайлер [510] и Одзава [3160]. Инфракрасный спектр этилена в фотографической инфракрасной области ( $8500-14300\text{ см}^{-1}$ ) исследовали Баджер и Байндер [600], Шейб и Люг [3615], Льюис и Хаустон [2602], Боннер [864], Генсвейн и Мекке [1649] и Томпсон [3968]. Вращательная структура колебательно-вращательных полос  $C_2H_4$  разрешена в работах [2597, 3790, 1646, 3973, 568, 510, 3968]. В работе [3160] получены инфракрасные спектры этилена, находящегося под высокими давлениями и при наличии примесей других газов, что позволило наблюдать полосы  $C_2H_4$ , активные при обычных условиях лишь в спектре комбинационного рассеяния.

Колебательный спектр комбинационного рассеяния газообразного этилена при низкой дисперсии исследовали Дорэ [1269], Диккинсон, Диллон, Разетти [1335], Льюис и Хаустон [2602], Багавантам [810], Амттинн и Шаретт [1987], Стойчев [3872] и при высокой дисперсии — Фельдман, Романко и Уэлш [1547]. Колебательный спектр комбинационного рассеяния жидкого этилена на приборах с малой дисперсией исследовали Боннер [864], Амттинн, Юнгерс, Дельфосс [1988], Глоклер и Ренфрью [1781], Ранк, Шалл и Аксфорд [3382], Амттинн и Шаретт [1987].

Обстоятельно изучены также колебательные спектры дейтерозамещенных этилена:  $C_2D_4$  [1160, 1646, 1988, 1987, 568, 510],  $C_2HD_3$  [1988, 1987, 1090],  $C_2H_2D_2$  [1988, 1987, 1090, 2553, 1089, 1213] и  $C_2H_3D$  [1988, 1987, 1203, 1213, 1202]. При изучении колебательного спектра комбинационного рассеяния  $C_2H_4$  в работе [1547] были обнаружены некоторые частоты колебаний молекулы  $C^{12}H_2C^{13}H_2$ .

Впервые интерпретация колебательных спектров этилена была предложена Мекке [2830] в 1932 г. Однако в дальнейшем, по мере углубления и расширения знаний о колебательных спектрах  $C_2H_4$ , в эту интерпретацию вносились существенные исправления, что отразилось на отнесении основных частот молекулы  $C_2H_4$ .

В табл. 156 приведены отнесения основных частот молекулы  $C_2H_4$ , принимавшиеся разными исследователями вместе с принятым в настоящем Справочнике<sup>1</sup>. Наиболее существенные расхождения в отнесениях основных частот молекулы  $C_2H_4$  имели место для частот  $\nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_8$  и  $\nu_{10}$ . В отнесении основных частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  и  $\nu_7, \nu_9, \nu_{11}, \nu_{12}$  существенных расхождений не было, поскольку первым соответствуют наиболее интенсивные полосы в спектре комбинационного рассеяния, а вторым — наиболее интенсивные полосы в инфракрасном спектре.

Для частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  до 1956 г. принимались значения максимумов  $Q$ -ветвей соответствующих полос, измеренные Диккинсоном, Диллоном и Разетти [1335] в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена. Близкие значения для частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  были получены Багавантамом [810] и приняты Конном и Сезерлендом [1160] и Ву

<sup>1</sup> Ранние отнесения основных частот  $C_2H_4$ , предложенные в работах [2830, 864], были критически рассмотрены Конном и Сезерлендом [1160]. Поэтому в данном Справочнике они не рассматриваются.

Отнесения основных частот молекулы  $C_2H_4$ , предлагавшиеся разными исследователями  
(значения частот выражены в  $см^{-1}$ )<sup>a</sup>

| Частота    | Тип колебания | Мекке [2880], 1932 г. | Боннер [864], 1936 г. | Конн, Сезерленд [1160], 1939 г. | Ву [4340], 1939 г. | Гэллоуи, Баркер [1646] 1942 г. | Герцберг [152], 1945 г. | Расмуссен, Браттен [3401], 1947 г. | Арнетт, Крауфорд [568], Ранк и др. [3382], 1950 г. | Свердлов, Пехомона [366], 1953 г. | Фельдман, Романко, Уэлш [1547], 1956 г. | Настоящий Справочник |
|------------|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|-----------------------------------|---|----------------------|
| $\nu_1$    | $A_{1g}$      | 3019                  | 3019,3                | 3020                            | 3020               | 3019,3                         | 3019,3                  | 3019,3                             | 3019,3   | 3019                              | 3026,4                                  | 3026,4               |
| $\nu_2$    | $A_{1g}$      | 1623                  | 1623,3                | 1626                            | 1623               | 1623,3                         | 1623,3                  | 1623,3                             | 1623,3   | 1623                              | 1622,6                                  | 1622,6               |
| $\nu_3$    | $A_{1g}$      | 1342                  | 1342,4                | 1343                            | 1343               | 1342,4                         | 1342,4                  | 1342,4                             | 1342,4   | 1342                              | 1342,2                                  | 1342,2               |
| $\nu_4$    | $A_{1u}$      | —                     | 825                   | 700                             | 828                | 825                            | 825                     | 950                                | 1027   | —                                 | —                                       | 1027                 |
| $\nu_5$    | $B_{1g}$      | 3240                  | 3069                  | 3075                            | 3272               | 3069                           | 3272,3                  | 3075                               | 3272,3   | 3075                              | 3102,5                                  | 3102,5               |
| $\nu_6$    | $B_{1g}$      | 1097                  | 950                   | 1030                            | 950                | 1055                           | 1050                    | 1250                               | 1236   | 1236                              | 1236                                    | 1236                 |
| $\nu_7$    | $B_{1u}$      | 940                   | 940                   | 950                             | 950                | 949,2                          | 949,2                   | 949,2                              | 949,2  | 949                               | —                                       | 949,2                |
| $\nu_8$    | $B_{2g}$      | 940                   | 1100                  | 943                             | 1100               | 950                            | 943                     | 943                                | 943  | 943                               | 950                                     | 943                  |
| $\nu_9$    | $B_{2u}$      | 3107                  | 3107,4                | 3107                            | 3107               | 3105,5                         | 3105,5                  | 3105,5                             | 3105,5   | 3105                              | —                                       | 3105,5               |
| $\nu_{10}$ | $B_{2u}$      | 950                   | 950                   | 1020                            | 950                | 995                            | 995                     | 800                                | 810,3  | 810                               | —                                       | 810,3                |
| $\nu_{11}$ | $B_{3u}$      | 2998                  | 2988,2                | 2988                            | 2988               | 2989,5                         | 2989,5                  | 2989,5                             | 2989,5   | 2990                              | —                                       | 2989,5               |
| $\nu_{12}$ | $B_{3u}$      | 1444                  | 1443,9                | 1444                            | 1444               | 1443,9                         | 1443,5                  | 1443,9                             | 1443,5   | 1444                              | —                                       | 1443,5               |

<sup>a</sup> В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $C_2H_4$  приняты такие же обозначения, как в книге Герцберга [152] и в работах [568, 3382, 366, 1547]. В работах [1160, 4340, 1646, 3401] были приняты иные обозначения.

[4340] (для  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ). В 1956 г. Фельдман, Романко и Уэлш [1547]<sup>1</sup> в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена разрешили вращательную структуру и определили начала полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  и более точно, чем раньше, измерили положение максимума  $Q$ -ветви полосы  $\nu_2$ . Найденные в работе [1547] значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  приняты в настоящем Справочнике. Погрешности их, по-видимому, не превосходят  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ .

Для частот колебаний  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$  Конн и Сезерленд [1160] и Ву [4340] принимали значения центров соответствующих полос, измеренных Левиным и Мейером [2597] в инфракрасном спектре газообразного этилена, который был получен на спектрометре с высокой дисперсией. В дальнейшем Гэллоуи и Баркер [1646] разрешили и проанализировали вращательную структуру полос  $\nu_7$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_{11}$  и определили начала этих полос. Для частоты  $\nu_{12}$  в работе [1646] было принято значение, найденное Левиным и Мейером. Герцбергом [152] это значение было приведено к вакууму. В настоящем Справочнике для частот  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$  приняты значения, рекомендованные Герцбергом [152] на основании данных Гэллоуи и Баркера [1646] и Левина и Мейера [2597]<sup>2</sup>. Погрешности определения принятых значений частот  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$  и  $\nu_{12}$ , по-видимому, не превосходят  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

Для частоты  $\nu_{10}$  Конн и Сезерленд [1160] приняли значение, равное  $1020 \text{ см}^{-1}$ . Это значение  $\nu_{10}$  они вычислили при помощи изотопного соотношения Теллера — Редлиха, приняв для молекулы  $C_2D_4$  частоту  $\nu_{10} = 727 \text{ см}^{-1}$  на основании проведенной ими интерпретации инфракрасного колебательного спектра дейтерозтилена. Ву [4340] интерпретировал самую

<sup>1</sup> В работе [1547] был применен спектрограф с линейной обратной дисперсией  $10,5 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda 4358 \text{ \AA}$ .

<sup>2</sup> После того как были вычислены термодинамические функции этилена на основании принятых в Справочнике значений основных частот молекулы  $C_2H_4$  (см. табл. 156 и 157), авторам стали известны результаты исследования тонкой структуры полосы  $\nu_{11}$ , полученные Алленом и Плайлером [510]. В работе [510] вращательная структура полосы  $\nu_{11}$  разрешена значительно лучше, чем в работе [1646], а ее анализ выполнен более точно (см. стр. 561). Начало полосы  $\nu_{11}$  Аллен и Плайлер определили равным  $2988,66 \text{ см}^{-1}$  с погрешностью, не превосходящей  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ .

интенсивную полосу в инфракрасном спектре этилена с центром при  $950\text{ см}^{-1}$ , как обусловленную наложением полос  $\nu_7$  и  $\nu_{10}$ , и для соответствующих частот  $\text{C}_2\text{H}_4$  принял одинаковое значение, равное  $950\text{ см}^{-1}$ . Гэллоуи и Баркер [1646] наблюдали в инфракрасном спектре  $\text{C}_2\text{H}_4$  очень слабую полосу с центром при  $995\text{ см}^{-1}$ , отнесенную ими к частоте  $\nu_{10}$ . Это отнесение было также принято Герцбергом [152]. Расмуссен и Браттен [3401] наблюдали в инфракрасном спектре этилена слабую полосу с центром при  $807,1\text{ см}^{-1}$ , отнесенную ими к частоте  $\nu_{10}$ , для которой они приняли значение, равное  $800\text{ см}^{-1}$ . Наблюдавшаяся же Гэллоуи и Баркером [1646] очень слабая полоса при  $995\text{ см}^{-1}$  отнесена в работе [3401] к частоте  $\nu_7$  молекулы  $\text{C}^{12}\text{H}_2 \cdot \text{C}^{13}\text{H}_2$ . Полоса около  $800\text{ см}^{-1}$  наблюдалась в инфракрасном спектре этилена также Томпсоном и Гаррисом [3973], которые отнесли ее к одной из основных частот молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Слабую полосу поглощения в этой области спектра этилена наблюдал еще Кобленц [1139]. Однако последующие исследователи колебательного спектра этилена игнорировали это наблюдение, полагая, что в спектре, полученном Кобленцем, эта полоса принадлежала не этилену, а примеси. Арнетт и Крауфорд [568] специально исследовали инфракрасный спектр этилена в области полосы с центром вблизи  $800\text{ см}^{-1}$ , разрешили и проанализировали ее вращательную структуру и определили начало полосы при  $810,3\text{ см}^{-1}$ . Это значение и было приписано Арнеттом и Крауфордом частоте  $\nu_{10}$ , так как при этом достигается более удовлетворительное отнесение полос с центрами при  $2046,5$  и  $1656\text{ см}^{-1}$  к частотам  $\nu_6 + \nu_{10}$  и  $2\nu_{10}$ , соответственно<sup>1</sup>. Окончательное доказательство правильности отнесения частоты  $\nu_{10}$ , предложенного Арнеттом и Крауфордом [568], было дано в результате расчетов основных частот молекул этилена и его дейтерозамещенных, выполненных Свердловым и Пахомовой [366]. В настоящем Справочнике принимается  $\nu_{10} = 810,3\text{ см}^{-1}$ .

Частоту  $\nu_8$  Конн и Сезерленд [1160] отождествили со слабой полосой при  $943\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся Глоклером и Ренфрью [1781] в спектре комбинационного рассеяния жидкого этилена. Такое же отнесение для частоты  $\nu_8$  было принято Герцбергом [152] и в работах [3401, 568, 3382, 366]. В работах [864, 4340] частота  $\nu_8$  ошибочно принималась равной  $1100\text{ см}^{-1}$ . В спектре комбинационного рассеяния жидкого этилена Боннер [864] наблюдал полосу с центром при  $950\text{ см}^{-1}$ , что дало повод Гэллоуи и Баркеру [1646] принять  $\nu_8 = 950\text{ см}^{-1}$ . Правильность отнесения частоты  $\nu_8$ , принятого Герцбергом [152], была подтверждена Стойчевым [3872], наблюдавшим в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена слабую и широкую полосу с двойным максимумом в районе  $950\text{ см}^{-1}$ . В связи с этим Фельдман, Романко и Уэлш [1547]<sup>2</sup> приняли  $\nu_8 = 950\text{ см}^{-1}$ . Однако значение  $\nu_8 = 943\text{ см}^{-1}$ , принятое в работах [152, 3401, 568, 3382, 366] лучше, чем значение  $\nu_8 = 950\text{ см}^{-1}$ , согласуется с отнесением полосы при  $1889,6\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в инфракрасном спектре [1139, 2597, 1646], к частоте  $\nu_7 + \nu_8$ . Ввиду этого в Справочнике принимается значение  $\nu_8 = 943\text{ см}^{-1}$ .

Конн и Сезерленд [1160] оценили частоту  $\nu_6$  равной  $1030\text{ см}^{-1}$ , исходя из отнесения инфракрасной полосы при  $2046,5\text{ см}^{-1}$  [2597] к частоте  $\nu_6 + \nu_{10}$  и оценки  $\nu_{10} = 1020\text{ см}^{-1}$ . Ву [4340] принял значение  $\nu_6 = 950\text{ см}^{-1}$ , предложенное Боннером [864] на основании данного им отнесения полос  $\text{C}_2\text{H}_4$ , расположенных в фотографической области. Гэллоуи и Баркер [1646] и Герцберг [152], приняв  $\nu_{10} = 995\text{ см}^{-1}$ , оценили частоту  $\nu_6$  равной  $1055$  или  $1050\text{ см}^{-1}$  по составной частоте  $\nu_6 + \nu_{10} = 2046,5\text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем аналогичные расчеты приводили Расмуссена и Браттена [3401] к значению  $\nu_6 = 1250\text{ см}^{-1}$  и Арнетта и Крауфорда [568] к значению  $\nu_6 = 1236\text{ см}^{-1}$ , поскольку первые принимали  $\nu_{10} = 800\text{ см}^{-1}$ , а вторые —  $\nu_{10} = 810,3\text{ см}^{-1}$ . Значение  $\nu_6 = 1236\text{ см}^{-1}$  было подтверждено Ранком, Шаллом и Аксфордом [3382], обнаружившими в спектре комбинационного рассеяния жидкого этилена полосу с центром при  $1236\text{ см}^{-1}$ . Правильность предложенного в работах [568, 3382] отнесения для частоты  $\nu_6$  подтверждена вычислениями Свердловым и Пахомовой [366]. В настоящем Справочнике принимается  $\nu_6 = 1236 \pm 3\text{ см}^{-1}$ ; погрешность определяется неточ-

<sup>1</sup> Полоса с центром при  $2046,5\text{ см}^{-1}$  наблюдалась Левиным и Мейером [2597] в инфракрасном спектре газообразного этилена. Полоса с центром при  $1656\text{ см}^{-1}$  наблюдалась в спектре комбинационного рассеяния газообразного [810, 1547] и жидкого [864, 1781] этилена, а также в инфракрасном спектре сильно сжатого газообразного этилена [3160].

<sup>2</sup> Предпринимавшиеся в работе [1547] попытки обнаружить полосу  $\nu_8$  в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена оказались безуспешными.

ностью измерения центра соответствующей полосы в спектре комбинационного рассеяния жидкого этилена [3382]. Предпринятые в работах [3872, 1547] попытки обнаружить полосу  $\nu_6$  в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена остались безуспешными.

Для частоты  $\nu_5$  до недавнего времени принимались значения, равные либо 3075, либо  $3272 \text{ см}^{-1}$ , в связи с тем, что соответствующие линии неоднократно наблюдались в спектре комбинационного рассеяния этилена<sup>1</sup> (см. табл. 156). Плайлер [3270] показал, что значение  $\nu_5 = 3272 \text{ см}^{-1}$ , принятое Герцбергом [152] и в работах [568, 3382], неудовлетворительно, так как приводит к аномально высокому значению поправки на ангармоничность колебания. Измерения степени деполяризации линии при  $3075 \text{ см}^{-1}$  [3382] и расчеты Свердлова и Пахомовой [366] также свидетельствуют в пользу низкого значения для  $\nu_5$ . Стойчев [3872] для получения спектра комбинационного рассеяния газообразного этилена применил более совершенную методику, чем в предшествующих исследованиях, и обнаружил ранее не наблюдавшуюся полосу с максимумом при  $3108 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ . Он показал, что эта полоса соответствует частоте  $\nu_5$  молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$  в газе, между тем как ранее наблюдавшаяся в спектре комбинационного рассеяния жидкого этилена полоса при  $3075 \text{ см}^{-1}$  соответствует частоте  $\nu_5$  молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$  в жидком этилене. Полоса при  $3272 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшаяся в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена, отнесена Стойчевым [3872] к составной частоте  $\nu_2 + 2\nu_{10}$ . Фельдман, Романко и Уэлш [1547] исследовали с большой дисперсией спектр комбинационного рассеяния газообразного этилена в области  $2800\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$ . В этой области ими зарегистрирован ряд линий полосы  $\nu_5$ , на основании отнесения которых они вычислили начало полосы  $\nu_5$ , равное  $3102,5 \text{ см}^{-1}$ .

В работах [1160, 4340, 1646, 152] величина частоты крутильного колебания  $\nu_4$  оценена примерно равной  $800 \text{ см}^{-1}$  либо на основании ошибочных интерпретаций полосы с центром при  $1656 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемой в спектре комбинационного рассеяния, либо на основании расчетов, в которых использовались результаты экспериментальных измерений теплоемкости газообразного этилена и найденные по спектрам значения остальных частот<sup>2</sup>.

Действительное значение частоты  $\nu_4$  было установлено Арнеттом и Крауфордом [568] в результате изучения инфракрасных спектров молекулы этилена и молекул всех дейтерозамещенных этилена в области частот неплоских колебаний  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  и последующей теоретической обработки полученных данных. Дело в том, что частота крутильного колебания активна в инфракрасных спектрах молекул  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ , *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$  и  $\text{C}_2\text{HD}_3$ . Это позволило достаточно надежно определить силовую постоянную крутильного колебания и вычислить значения  $\nu_4$  молекул  $\text{C}_2\text{H}_4$ , *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CD}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_4$ , в колебательных спектрах которых эта частота неактивна. Таким образом, в работе [568] частота  $\nu_4$  молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$  была определена равной  $1027 \text{ см}^{-1}$ . Этот результат впоследствии был подтвержден вычислениями, проведенными в работах [366, 1213]. В настоящем Справочнике принимается  $\nu_4 = 1027 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Линия около  $3075 \text{ см}^{-1}$  наблюдалась в спектре комбинационного рассеяния жидкого этилена [864, 1988, 1781, 3382], линия при  $3272 \text{ см}^{-1}$  — в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена [1335]. Следует заметить, впрочем, что Дорэ [1269] наблюдал линию при  $3080 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния газообразного этилена.

<sup>2</sup> Впервые Эйкен и Партс [1503] на основании полученных ими данных о теплоемкости этилена вычислили  $\nu_4 \cong 775 \text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем Боннер [864] предположил для линии в спектре комбинационного рассеяния при  $1656 \text{ см}^{-1}$  два возможных, по его мнению, отнесения: либо к частоте  $\nu_4 + \nu_7$ , либо к обороту  $2\nu_4$ . В работе [864] предпочтение было отдано второй интерпретации и частота  $\nu_4$  оценена равной  $825 \text{ см}^{-1}$ . Конн и Сезерленд [1160] отдали предпочтение первой интерпретации Боннера для линии при  $1656 \text{ см}^{-1}$  и вследствие этого оценили  $\nu_4 = 700 \text{ см}^{-1}$ . В работах Ву [4340], Гэллоуи и Баркера [1646] и Герцберга [152] линия при  $1656 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния  $\text{C}_2\text{H}_4$  относилась к частоте оборота крутильного колебания и  $\nu_4$  оценивалась равной  $825$  и  $828 \text{ см}^{-1}$ . Эта оценка в работах [4340, 1646, 152] подкреплялась ссылкой на совпадение со значением  $\nu_4$ , оцененным по теплоемкости газообразного этилена [1503, 1019]. Подтверждение правильности принятой оценки величины  $\nu_4$  Герцберг [152] видел также в факте наблюдения Расмуссоном (по предварительному сообщению о результатах [3401]) и Томпсоном и Гаррисом [3973] слабой полосы около  $800 \text{ см}^{-1}$ . Он считал весьма вероятным принадлежность этой полосы к частоте крутильного колебания, полагая, что последнее может стать активным в инфракрасном спектре по отношению к переходам с высоких вращательных уровней вследствие кориолисова взаимодействия. Однако это предположение оказалось несостоятельным, так как в работах [3401, 568, 3382] было показано, что инфракрасная полоса около  $800 \text{ см}^{-1}$  принадлежит основной частоте  $\nu_{10}$ , а полоса при  $1656 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре комбинационного рассеяния, является частотой оборота  $2\nu_{10}$ .

Принятые значения молекулярных постоянных  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$   
( $\sigma = 4$ )

| Постоянная              | $C_2H_4$ | $C_2F_4$ | $C_2Cl_4$ | Постоянная  | $C_2H_4$ | $C_2F_4$ | $C_2Cl_4$ |
|-------------------------|----------|----------|-----------|---|----------|----------|-----------|
| $\nu_1, \text{см}^{-1}$ | 3026,4   | 778      | 447       | $\nu_8, \text{см}^{-1}$                                       | 943      | 508      | 512       |
| $\nu_2, \text{см}^{-1}$ | 1622,6   | 1872     | 1571      | $\nu_9, \text{см}^{-1}$                                       | 3105,5   | 1 337    | 908       |
| $\nu_3, \text{см}^{-1}$ | 1342,2   | 394      | 235       | $\nu_{10}, \text{см}^{-1}$                                    | 810,3    | 218      | 176       |
| $\nu_4, \text{см}^{-1}$ | 1027     | 190      | 110       | $\nu_{11}, \text{см}^{-1}$                                    | 2989,5   | 1 186    | 777       |
| $\nu_5, \text{см}^{-1}$ | 3102,5   | 1340     | 1000      | $\nu_{12}, \text{см}^{-1}$                                    | 1443,5   | 558      | 310       |
| $\nu_6, \text{см}^{-1}$ | 1236     | 551      | 347       | $I_A I_B I_C \cdot 10^{-117}, (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ | 5,477    | 15 875   | 336 800   |
| $\nu_7, \text{см}^{-1}$ | 949,2    | 406      | 288       |   |          |          |           |

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы  $C_2H_4$  приведены в табл. 157. Погрешности принятых значений частот оцениваются  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5$  и  $\nu_{10}$ ,  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_7, \nu_9, \nu_{11}$  и  $\nu_{12}$ ,  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_4$  и  $\nu_6$  и  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_8$ . Принятые в настоящем издании Справочника значения основных частот молекулы  $C_2H_4$  близки к значениям, принятым в первом издании<sup>1</sup>, и к значениям, рекомендованным Свердловым и Пахомовой [366] на основании проведенных ими вычислений частот колебаний молекул дейтерозамещенных этилена<sup>2</sup>. Наиболее значительные отличия в значениях имеют место для частот  $\nu_1$  и  $\nu_5$  в связи с уточнением их в работе Фельдмана, Романко и Уэлша [1547].

Вращательные постоянные и моменты инерции молекулы  $C_2H_4$  определялись многими исследователями на основании анализа тонкой структуры полос в инфракрасном спектре [600, 3615, 597, 3968, 3790, 1646, 510] и в спектре комбинационного рассеяния [1547] этилена, а также на основании анализа структуры вращательного спектра комбинационного рассеяния [2602, 3477, 1398]. Наиболее точные значения для вращательных постоянных основного колебательного состояния молекул  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  получены Алленом и Плайлером [510] и Даулингом и Стойчевым [1398].

Аллен и Плайлер [510] разрешили вращательную структуру полос  $\nu_{11}$  в инфракрасных спектрах  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$ , используя для этого спектрометр с дифракционной решеткой высокого разрешения. Анализ полученных для  $C_2H_4$  данных позволил им определить значения  $B_0 = 0,9998$  и  $C_0 = 0,8294 \text{ см}^{-1}$ , погрешности которых авторы работы [510] оценивают в  $\pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ . Более реальная оценка погрешностей значений этих величин  $\pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ , если учесть, что среднее отклонение между расчетными и наблюдаемыми значениями линий  $P$ - и  $R$ -ветвей с  $J \leq 10$  составляет  $0,04 \text{ см}^{-1}$ , как об этом указывается в работе [510].

Даулинг и Стойчев [1398] сфотографировали чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  со средней обратной линейной дисперсией  $6,75 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$  во втором порядке вогнутой дифракционной решетки с радиусом кривизны  $0,4 \text{ м}$ . Анализ полученных данных позволил авторам работы [1398] определить следующие значения вращательных постоянных  $C_2H_4$ :  $A_0 = 4,828 \pm 0,009$ ,  $B_0 = 1,0012 \pm 0,0009$ ,  $C_0 = 0,8282 \pm 0,0004 \text{ см}^{-1}$ . Даулингом и Стойчевым впервые было определено значение постоянной  $A_0$  непосредственно на основании анализа спектральных данных, а не на основании использования приближенного соотношения  $\frac{1}{A_0} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{B_0}$ , как это делалось в более ранних исследованиях. Найденные в работе [1398] значения вращательных постоянных  $B_0$  и  $C_0$  со-

<sup>1</sup> В первом издании Справочника для основных частот  $C_2H_4$  принимались значения, рекомендованные Арнеттом, Крауфордом, Ранком и др. в работах [568, 3382] (см. табл. 156), за исключением частоты  $\nu_5$ , для которой принималось значение  $\nu_5 = 3102,5 \text{ см}^{-1}$ , полученное Стойчевым [3872].

<sup>2</sup> Аналогичные вычисления были проведены также Крауфордом, Ланкастером и Инскипом [1213].

гласуются со значениями этих величин, полученными в работах [510, 3477], в пределах точности определения последних. Следует отметить, что если в ранних определениях вращательных постоянных  $C_2H_4$  на основании анализа вращательной структуры колебательно-вращательных полос и чисто вращательного спектра использовались соотношения теории уровней энергии симметричных волчков<sup>1</sup>, то в работах [1398, 510, 3477] было достигнуто достаточно высокое разрешение, чтобы можно было применить соотношения для уровней энергии асимметричных волчков.

В настоящем Справочнике для основного колебательного состояния молекулы  $C_2H_4$  приняты приведенные выше значения вращательных постоянных, определенные Даулингом и Стойчевым [1398]. Соответствующее им значение произведения главных моментов инерции приведено в табл. 157.

Структурные параметры молекулы этилена (в основном электронном состоянии) определялись на основании анализа вращательной структуры полос колебательно-вращательного [597, 3217, 3968, 1646, 510] и вращательного [1398] спектров, а также на основании анализа электронографических данных [4264, 3204, 663, 664]<sup>2</sup>. Наиболее точные значения структурных параметров молекулы  $C_2H_4$  получены Бартеллом и Бонемом [663, 664], Алленом и Плайлером [510] и Даулингом и Стойчевым [1398]. Бартелл и Бонем [664] провели весьма совершенное электронографическое исследование структуры  $C_2H_4$  с применением сектор-микрофотометрической методики и получили  $r_{C-H} = 1,084 \pm 0,003$ ,  $r_{C=C} = 1,3227 \pm 0,002$  Å,  $\angle H-C-H = 115^\circ 30' \pm 36'$ . С найденными в работе [664] значениями структурных параметров  $C_2H_4$  согласуются значения этих величин, основанные на результатах исследования вращательной структуры полосы  $\nu_{11}$  в инфракрасных спектрах  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  [510] и чисто вращательных спектрах комбинационного рассеяния  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  [1398]:  $r_0(C-H) = 1,086 \pm 0,003$ ,  $r_0(C=C) = 1,337 \pm 0,003$  Å,  $\angle H-C-H = 117^\circ 22' \pm 1^\circ$  [510] и  $r_0(C-H) = 1,086 \pm 0,003$ ,  $r_0(C=C) = 1,339 \pm 0,002$  Å,  $\angle H-C-H = 117^\circ 34' \pm 30'$  [1398]. В настоящем Справочнике для структурных параметров молекулы  $C_2H_4$  приняты значения, найденные Даулингом и Стойчевым [1398].

О возбужденных электронных состояниях молекулы  $C_2H_4$  известно на основании изучения электронных спектров этилена в ультрафиолетовой и видимой областях и ряда теоретических исследований. Результаты исследований спектра  $C_2H_4$  в ультрафиолетовой области, опубликованные до 1941 г., рассмотрены в обзорах Шпонер [3825, 3827]. В последующие годы ультрафиолетовые спектры  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  были исследованы Уилкинсоном [4278, 4279, 4272, 42766]. Эмиссионный спектр  $C_2H_4$  в видимой области исследован Гольдфарбом и Пиментелем [17926]. Детальная трактовка возбужденных электронных состояний  $C_2H_4$  была дана Малликемом [2984a, 3003a] и Уолшем [4145a]. В дальнейшем теория электронных состояний молекулы  $C_2H_4$  разрабатывалась в работах [3005, 3119, 3826, 3193, 2613, 2461]. В результате проведенных исследований известно, что в возбужденных электронных состоя-

<sup>1</sup> Основанием для этого была близость значений моментов инерции  $I_B$  и  $I_C$ .

<sup>2</sup> Впервые экспериментальное изучение структуры молекулы  $C_2H_4$  было проведено электронографическим методом Вирлем [4264], который нашел  $r_{C=C} = 1,30 \pm 0,10$  Å. В дальнейшем Баджер [597] на основании данных Левина и Мейера [2597] и Льюиса и Хаустона [2602] о тонкой структуре полос в спектрах этилена определил приближенно главные моменты инерции  $C_2H_4$ . На основании этих данных и оцененного им значения  $r_{C-H} = 1,04$  Å Баджер нашел  $r_{C=C} = 1,37$  Å,  $\angle H-C-H = 126^\circ$ . Пенни [3217] предположил, что длина связи C-H в молекуле  $C_2H_4$  равна 1,08 Å, считая, что она должна быть немного меньше, чем в молекуле  $CH_4$ . Используя, далее, значения моментов инерции  $C_2H_4$ , определенные Баджером [597], Пенни вычислил  $r_{C=C} = 1,33$  Å и  $\angle H-C-H = 118^\circ$ . Томпсон [3968] из анализа тонкой структуры колебательно-вращательных полос  $C_2H_4$  с центрами при 10 126 и 10 294  $cm^{-1}$  нашел моменты инерции  $C_2H_4$  и на основании этих данных и оцененного им значения  $r_{C-H} = 1,085$  Å вычислил  $r_{C=C} = 1,331$  Å,  $\angle H-C-H = 118^\circ$ . Паулинг и Брокуэй [3204] в результате анализа электронограмм по методу визуальных кривых радиального распределения нашли  $r_{C-H} = 1,06 \pm 0,03$ ,  $r_{C=C} = 1,34 \pm 0,02$  Å,  $\angle H-C-H = 110 \pm 5^\circ$ .

Гэллоуи и Баркер [1646] на основании исследования тонкой структуры ряда колебательно-вращательных полос в инфракрасных спектрах  $C_2H_4$  и  $C_2D_4$  получили  $r_{C-H} = 1,071$ ,  $r_{C=C} = 1,353$  Å,  $\angle H-C-H = 119^\circ 55'$ . Неточность значений структурных параметров  $C_2H_4$ , найденных Гэллоуи и Баркером, обусловлена недостаточно высоким разрешением вращательной структуры полос и использованием для нахождения вращательных постоянных  $C_2H_4$  теории уровней энергии симметричных волчков и приближенного соотношения

$$\frac{1}{A_0} = \frac{1}{B_0} + \frac{1}{C_0}.$$

ниях молекулы  $C_2H_4$  группы  $CH_2$  повернуты по отношению друг к другу на  $90^\circ$ . Первое возбужденное электронное состояние молекулы  $C_2H_4$  триплетное с энергией возбуждения около  $45\ 000\text{ см}^{-1}$ .

$C_2F_4$ . Инфракрасный спектр газообразного тетрафторэтилена исследовали Торкингтон и Томпсон [4005] ( $500\text{—}3200\text{ см}^{-1}$ ), Матутано [2813] ( $250\text{—}5000\text{ см}^{-1}$ ), Нильсен, Классен, Смит [3090] ( $370\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ ), Манн, Аккуиста, Плайлер [2753] ( $190\text{—}455\text{ см}^{-1}$ ) и Кияма, Миноуро и Озава [2429] ( $500\text{—}3200\text{ см}^{-1}$ ). Спектр комбинационного рассеяния газообразного тетрафторэтилена исследовали Нильсен, Классен, Смит [3090] и жидкого тетрафторэтилена — Монфис и Дюшен [2938]. Перечисленные исследования колебательных спектров  $C_2F_4$  были выполнены на призменных спектрометрах с дисперсией, недостаточной для разрешения вращательной структуры полос. Спектр комбинационного рассеяния газообразного тетрафторэтилена в работе [3090] был получен на приборе с дисперсией  $15\text{ \AA}/\text{мм}$ , что позволило довольно точно локализовать положения максимумов отдельных полос.

Интерпретация колебательных спектров  $C_2F_4$  впервые была выполнена Нильсеном, Классеном и Смитом [3090] на основании полученных ими данных об инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния газообразного тетрафторэтилена. Результаты дальнейших исследований подтвердили правильность этой интерпретации и позволили уточнить значения основных частот  $\nu_4$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  и  $\nu_{10}$ .

Изучение спектра комбинационного рассеяния жидкого тетрафторэтилена [2938] показало, что частоты колебаний молекулы  $C_2F_4$  изменяются незначительно при переходе от газа к жидкости.

Манн, Аккуиста и Плайлер [2753] исследовали инфракрасный спектр в длинноволновой области, не изученной Нильсеном, Классеном и Смитом [3090]. Это позволило авторам работы [2753] определить значение частоты  $\nu_{10} = 218\text{ см}^{-1}$ , оцененной в работе [3090] равной  $245\text{ см}^{-1}$ , а также значение частоты  $\nu_7 = 406\text{ см}^{-1}$ , ранее принятой в работе [3090] равной  $407\text{ см}^{-1}$  на основании неопубликованных данных Плайлера. Для частот  $\nu_6$  и  $\nu_8$  в работе [2753] были приняты значения, равные соответственно  $551$  и  $508\text{ см}^{-1}$  на основании данных, полученных Монфисом и Дюшеном [2938]. Нильсен, Классен и Смит [3090] принимали для этих частот значения, равные  $544$  и  $510\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Значение  $\nu_6 = 544\text{ см}^{-1}$  в работе [3090] было вычислено по составным частотам, а значение  $\nu_8 = 510\text{ см}^{-1}$  принято на основании исследования спектра комбинационного рассеяния газа, в котором авторы работы [3090] наблюдали дублетную полосу с максимумами при  $503$  и  $517\text{ см}^{-1}$ . Частоту крутильного колебания  $\nu_4$  Манн, Аккуиста и Плайлер [2753] приняли равной  $190\text{ см}^{-1}$  на основании сравнения энтропии  $C_2F_4$  [1634], вычисленной по калориметрическим данным и по молекулярным постоянным, а также на основании результатов вычислений значений  $\nu_4$  по составным частотам  $C_2F_4$  и по силовой постоянной крутильного колебания молекулы  $C_2H_4$ , найденной Арнеттом и Крауфордом [568]<sup>1</sup>. Для остальных основных частот  $C_2F_4$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$ ) Манн, Аккуиста и Плайлер [2753] приняли значения, найденные Нильсеном, Классеном и Смитом [3090].

Рекомендованные Манном, Аккуистой и Плайлером значения основных частот молекулы  $C_2F_4$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 157. Правильность этих значений подтверждена расчетами значений основных частот молекул фтор-хлорэтиленов, выполненных Манном, Фано, Милом и Симаноути [2758]. Погрешности принятых значений основных частот  $C_2F_4$  оцениваются от  $\pm 3$  до  $\pm 5\text{ см}^{-1}$  и частоты крутильного колебания  $\nu_4$  — в  $\pm 10\text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $C_2F_4$  определялись в электронографических исследованиях [960, 2327, 981, 2204]. Наиболее надежные значения структурных параметров  $C_2F_4$  получили И. Карле и Ж. Карле [2327]:  $r_{C=C} = 1,313 \pm 0,010$ ,  $r_{C-F} = 1,313 \pm 0,035\text{ \AA}$ ,  $\angle F-C-F = 114 \pm 2^\circ$ . Близкие значения соответствующих структурных параметров были найдены в работе [2327] также для  $C_2H_2F_2$  в согласии с результатами исследований

<sup>1</sup> Манн, Аккуиста и Плайлер [2753] наблюдали в инфракрасном спектре  $C_2F_4$  слабую полосу с максимумом при  $205\text{ см}^{-1}$ , которую они приписали частоте  $\nu_4$ , считая ее активной в инфракрасном спектре, вследствие кориолисова взаимодействия с колебанием  $\nu_{10}$ . В работе Нильсена, Классена и Смита [3090] принималось  $\nu_4 = 210\text{ см}^{-1}$  на основании приближенных расчетов по составным частотам  $C_2F_4$ .

микроволнового спектра дифторэтилена [3448, 1457]. Полученные в работе [2327] значения структурных параметров  $C_2F_4$  в дальнейшем были подтверждены результатами электронографических исследований Брауна и Ливингстона [981]:  $r_{C=C} = 1,33 \pm 0,06$ ,  $r_{C-F} = 1,30 \pm 0,02$  Å,  $\angle F-C-F = 114 \pm 3^\circ$ . Несколько иные значения структурных параметров  $C_2F_4$  были получены Брокуэем и Ливингстоном [960] ( $r_{C=C} = 1,27$ ,  $r_{C-F} = 1,32$  Å,  $\angle F-C-F = 110^\circ$ ) и Джеймсом и Ливингстоном [2204] ( $r_{C=C} = 1,27 \pm 0,04$ ,  $r_{C-F} = 1,33 \pm 0,02$  Å,  $\angle F-C-F = 110 \pm 2^\circ$ ). Однако результаты этих исследований менее надежны, чем результаты, полученные в работе [2327]. Произведение главных моментов инерции  $C_2F_4$ , приведенное в табл. 157, вычислено по структурным параметрам, найденным И. Карле и Ж. Карле в работе [2327].

Электронный спектр  $C_2F_4$  не исследовался.

$C_2Cl_4$ . Инфракрасный колебательный спектр жидкого тетрахлорэтилена исследовался в работах [1139, 862, 3818, 1610, 1410, 3268, 760, 2753] ( $190-4000$  см<sup>-1</sup>)<sup>1</sup> и газообразного тетрахлорэтилена — в работе [4336] ( $400-5000$  см<sup>-1</sup>). Все эти исследования были выполнены на призмных спектрометрах малой дисперсии. Спектр комбинационного рассеяния жидкого тетрахлорэтилена исследовался в работах [3327, 1239, 1240, 3960, 2954, 3738, 1982, 4337, 2470, 4303, 3381, 3580]. Спектр комбинационного рассеяния газообразного тетрахлорэтилена не изучался.

Попытки интерпретировать колебательные спектры  $C_2Cl_4$  предпринимались многими исследователями<sup>2</sup>. Наибольшие трудности встретились в отнесении основных частот, активных в инфракрасном спектре ( $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$ ).

В настоящей Справочнике для  $C_2Cl_4$  принято отнесение основных частот, рекомендованное Манном и др. [2759, 2758]. Для основных частот  $C_2Cl_4$ , активных в спектре комбинационного рассеяния ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_8$ ), в табл. 157 приняты значения, найденные Виттеком [4303] для центров соответствующих полос в спектре комбинационного рассеяния жидкого тетрахлорэтилена. Для частоты  $\nu_4$  крутильного колебания (неактивного в колебательных спектрах  $C_2Cl_4$ ) в табл. 157 принято значение, найденное Манном, Аккуистой и Плайлером [2753] в результате вычисления  $\nu_4$  по силовой постоянной соответствующего колебания  $C_2F_4$  ( $0,245 \cdot 10^{-11}$  эрг/рад<sup>2</sup>) и отнесения очень слабой линии в спектре комбинационного рассеяния жидкого тетрахлорэтилена при  $218$  см<sup>-1</sup> к частоте  $2\nu_4$ . Для частот колебаний  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$  в табл. 157 приняты значения центров полос, измеренных в инфракрасном спектре жидкого тетрахлорэтилена Манном, Аккуистой и Плайлером [2753], и для частоты  $\nu_{10}$  — значение центра сильной полосы поглощения, найденное в инфракрасном спектре жидкого тетрахлорэтилена Питцером.

Таким образом, в табл. 157 приведены основные частоты, найденные для жидкого тетрахлорэтилена. Соответствующие значения основных частот свободной молекулы  $C_2Cl_4$  в газе должны быть несколько больше<sup>3</sup>, так как межмолекулярные взаимодействия в жидкости осуществляются за счет ослабления внутримолекулярного поля. Однако это различие в случае тетрахлорэтилена составляет примерно  $5$  см<sup>-1</sup>, насколько об этом можно судить при сравнении значений частот, наблюдавшихся в инфракрасных спектрах жидкого и газообразного тетрахлорэтилена<sup>4</sup>. Ввиду этого погрешность приведенных в табл. 157 значений основных частот молекулы  $C_2Cl_4$  оценивается в  $\pm 5$  см<sup>-1</sup>, а частоты  $\nu_4$  — в  $\pm 10$  см<sup>-1</sup>.

Структурные параметры молекулы  $C_2Cl_4$  определялись на основании результатов электронографических исследований Брокуэем, Паулингом, Бичем [959], Липскомом<sup>5</sup>, И. Карле и Ж. Карле [2328] и Рао и Ливингстоном [3387]. В этих исследованиях были получены близкие значения для длины связи C—Cl ( $\cong 1,72$  Å) и угла C—C—Cl ( $\cong 123^\circ$ ), но разные значения для длины связи C=C. В работе Брокуэя, Паулинга и Бича [959] было предполо

<sup>1</sup> В работе [2753] сообщается, что область исследования инфракрасного спектра жидкого тетрахлорэтилена была расширена Питцером до  $135$  см<sup>-1</sup>, который наблюдал сильную полосу при  $176$  см<sup>-1</sup> и слабую полосу при  $152$  см<sup>-1</sup>.

<sup>2</sup> См. [152, 4340, 4002, 760, 2753, 2759, 2758].

<sup>3</sup> Это утверждение касается большей части частот.

<sup>4</sup> В работе [4336] по инфракрасному спектру газообразного тетрахлорэтилена определены значения только двух основных частот молекулы  $C_2Cl_4$  ( $\nu_9$  и  $\nu_{11}$ ).

<sup>5</sup> Работа Липскома, выполненная в 1950 г., не была опубликована. Полученные им значения структурных параметров  $C_2Cl_4$  приведены в сводке Саттона и Аллена [517].

жено  $r_{C=C} = 1,38 \text{ \AA}$ , тогда как, согласно [517], Липском получил значение  $r_{C=C} = 1,34 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Последующие электронографические исследования  $C_2Cl_4$  [2328, 3387] были выполнены на основании более совершенных методов<sup>1</sup>. И. Карле и Ж. Карле [2328] получили  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,01$ ,  $r_{C=C} = 1,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$  и  $\angle C-C-Cl = 123^\circ,25 \pm 0^\circ,75$ , а Рао и Ливингстон [3387] нашли  $r_{C-Cl} = 1,724$ ,  $r_{C=C} = 1,327 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl = 123^\circ,35$ . Значение  $r_{C=C} = 1,30 \text{ \AA}$ , полученное И. Карле и Ж. Карле, меньше значения длины связи  $C=C$ , полученного этими исследователями для молекулы  $C_2F_4$  (см. стр. 563). Между тем из сравнения структурных параметров этилена и его галоидозамещенных и общих теоретических представлений следует, что при замещении в молекуле  $C_2H_4$  водорода атомами галоидов происходит уменьшение длины связи  $C=C$  и минимальное значение этой величины должно достигаться в молекуле  $C_2F_4$ . Согласно данным работ [2327, 1457], длины связей  $C=C$  в молекулах  $C_2F_4$  и  $C_2H_2F_2$  (несимм.) в пределах погрешностей их определения совпадают. Аналогичное соответствие естественно предположить для молекул  $C_2Cl_4$  и  $C_2H_2Cl_2$  (несимм.). На основании изучения микроволнового спектра дихлорэтилена в работе [3679] для молекулы  $C_2H_2Cl_2$  (несимм.) найдено  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$  в согласии со значением этой величины для молекулы  $C_2Cl_4$ , полученным Рао и Ливингстоном [3387]. Поэтому на основании результатов электронографических исследований молекулярной структуры  $C_2Cl_4$  в настоящем Справочнике принимаются следующие значения структурных параметров:  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,01$ ,  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl = 123^\circ,3 \pm 0^\circ,7$ , которые использованы при вычислении произведения главных моментов инерции, приведенного в табл. 157.

Ультрафиолетовый спектр тетрахлорэтилена исследовали Лачер, Хуммель, Бомфальк и Парк [2509].

## § 72. МОЛЕКУЛЫ ТИПА $C_2X_2Y_2$

Молекулы галоидозамещенных этилена типа  $C_2X_2Y_2$  существуют в виде трех изомерных форм (*цис*-, *транс*- и несимметричной), в структурном отношении отличающихся порядком связей атомов X и Y с атомами углерода (см. рис. 19). Молекулы галоидозамещенных этилена

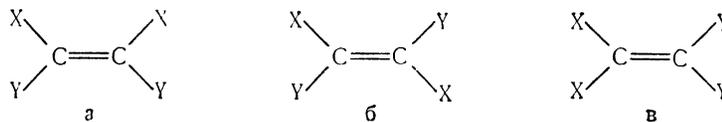


Рис. 19. Изомерные формы молекул галоидозамещенных этилена типа  $C_2X_2Y_2$

а — *цис*-форма, б — *транс*-форма, в — несимметричная форма

типа  $C_2X_2Y_2$  вне зависимости от принадлежности к той или иной изомерной форме характеризуются одним и тем же числом симметрии  $\sigma = 2$ , имеют 12 невырожденных основных частот, из которых девять соответствуют плоским колебаниям ( $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_9$ ) и три — неплоским колебаниям ( $\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ ).

Разные изомеры молекул галоидозамещенных этилена типа  $C_2X_2Y_2$  принадлежат к разным точечным группам симметрии, ввиду чего их колебательные спектры различны (см. табл. 158).

В табл. 159 приведены принятые в настоящем Справочнике значения молекулярных постоянных фтор- и хлорзамещенных этилена типа  $C_2X_2Y_2$ .

$C_2H_2F_2$ . Экспериментально изучены молекулярные свойства только несимметричного дифторэтилена  $CH_2CF_2$ <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В работе [2328] применялась сектор-микрофотометрическая методика и в работе [3387] — сектор-визуальная.

<sup>2</sup> В 1961 г. было опубликовано исследование микроволнового спектра *цис*-дифторэтилена [2570а], в результате которого определены значения вращательных постоянных основных колебательных состояний молекул  $C_2^{12}H_2F_2$  и  $C_2^{13}H_2F_2$  и найдены следующие значения структурных параметров молекулы *цис*- $C_2H_2F_2$ :  $r_{C=C} =$

Характеристика основных частот изомерных молекул галогодозамещенных этилена типа  $C_2X_2Y_2$ 

| Изомеры $C_2X_2Y_2$ | Точечная группа симметрии | Типы колебаний   | Основные частоты                    | Активность в колебательных спектрах |                        |
|---------------------|---------------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
|                     |                           |                  |                                     | инфракр. спектр                     | спектр комб. рассеяния |
| $CX_2CY_2$          | $C_2$                     | $A_1$ , плоск.   | $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_7, \nu_9$ | Акт.                                | Акт.                   |
|                     |                           | $A_2$ , неплоск. | $\nu_{12}$                          | Неакт.                              | »                      |
|                     |                           | $B_1$ , плоск.   | $\nu_2, \nu_5, \nu_6, \nu_8$        | Акт.                                | »                      |
|                     |                           | $B_2$ , неплоск. | $\nu_{10}, \nu_{11}$                | »                                   | »                      |
| Цис- $C_2X_2Y_2$    | $C_{2v}$                  | $A_1$ , плоск.   | $\nu_1, \nu_3, \nu_5, \nu_7, \nu_9$ | »                                   | »                      |
|                     |                           | $A_2$ , неплоск. | $\nu_{10}, \nu_{11}$                | Неакт.                              | »                      |
|                     |                           | $B_1$ , плоск.   | $\nu_2, \nu_4, \nu_6, \nu_8$        | Акт.                                | »                      |
|                     |                           | $B_2$ , неплоск. | $\nu_{12}$                          | »                                   | »                      |
| Транс- $C_2X_2Y_2$  | $C_{2h}$                  | $A_g$ , плоск.   | $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_6, \nu_8$ | Неакт.                              | »                      |
|                     |                           | $A_u$ , неплоск. | $\nu_{10}, \nu_{11}$                | Акт.                                | Неакт.                 |
|                     |                           | $B_g$ , неплоск. | $\nu_{12}$                          | Неакт.                              | Акт.                   |
|                     |                           | $B_u$ , плоск.   | $\nu_2, \nu_5, \nu_7, \nu_9$        | Акт.                                | Неакт.                 |

Инфракрасный спектр газообразного дифторэтилена исследовали Торкингтон и Томпсон [4005] ( $500-3200\text{ см}^{-1}$ ), Матутано [2813] ( $250-5000\text{ см}^{-1}$ ), Кол и Томпсон [1147] (полосы при  $803, 926$  и  $955\text{ см}^{-1}$ ) и Смит, Нильсен и Классен [3773] ( $445-5000\text{ см}^{-1}$ ). Спектр комбинационного рассеяния жидкого дифторэтилена исследовали Эджелл и Берд [1453] и газообразного — Смит, Нильсен и Классен [3773]. Колебательные спектры дейтерозамещенных дифторэтилена ( $CHDCF_2$  и  $CD_2CF_2$ ) исследовали Эджелл и Юльте [1462].

Таблица 159

Принятые значения молекулярных постоянных фтор- и хлорзамещенных этилена типа  $C_2X_2Y_2$  $(\sigma = 2)$ 

| Молекула            | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $\nu_{10}$ | $\nu_{11}$ | $\nu_{12}$ | $I_A I_B I_C$                             |
|---------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|------------|---|
|                     | $\text{см}^{-1}$ |         |         |         |         |         |         |         |         |            |            |            | $10^{-117} \text{ э}^3 \cdot \text{см}^3$ |
| $CH_2CF_2$          | 3060             | 3103    | 1728    | 1380    | 1302    | 955     | 926     | 550     | 438     | 803        | 611        | 714        | 963,2                                     |
| $CH_2CCl_2$         | 3035             | 3135    | 1616    | 1391    | 1088    | 788     | 601     | 375     | 299     | 874        | 458        | 686        | 10167                                     |
| Цис- $C_2H_2Cl_2$   | 3077             | 3072    | 1587    | 1294    | 1179    | 848     | 711     | 571     | 173     | 876        | 406        | 697        | 9841                                      |
| Транс- $C_2H_2Cl_2$ | 3073             | 3080    | 1578    | 1274    | 1200    | 846     | 817     | 350     | 250     | 895        | 227        | 763        | 4822                                      |
| $CF_2CCl_2$         | 1327             | 1032    | 1749    | 993     | 622     | 459     | 434     | 258     | 192     | 564        | 323        | 167        | 88450                                     |
| Цис- $C_2F_2Cl_2$   | 1260             | 1139    | 1733    | 972     | 565     | 437     | 412     | 334     | 184     | 518        | 349        | 150        | 84970                                     |
| Транс- $C_2F_2Cl_2$ | 1190             | 1186    | 1707    | 892     | 632     | 426     | 425     | 288     | 175     | 529        | 333        | 140        | 82170                                     |

Согласно табл. 158, все основные частоты молекулы  $CH_2CF_2$  активны в спектре комбинационного рассеяния и, за исключением частоты крутильного колебания  $\nu_{12}$ , в инфракрасном спектре.

$= 1,324$ ,  $r_{C-F} = 1,337$ ,  $r_{C-H} = 1,080 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-C-C = 122^\circ 9'$ ,  $\angle H-C-C = 121^\circ 16'$ . В работе [2570a] определены также вращательные постоянные возбужденного колебательного состояния ( $\nu_5 = 1$ ) молекулы цис- $C_2^{12}H_2F_2$ .

Торкингтон и Томпсон [4005] и Матутано [2813] выполнили частичный анализ наблюдавшегося ими инфракрасного спектра  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ , но не дали отнесения основных частот. Кол и Томпсон [1147] исследовали контуры наиболее интенсивных полос в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ .

Интерпретация колебательных спектров  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  и определение всех основных частот молекулы впервые были выполнены в работах [1453, 3773]. Эджелл и Берд [1453] интерпретировали полученный ими спектр комбинационного рассеяния жидкого  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  с учетом результатов измерений Торкингтона и Томпсона [4005] в инфракрасном спектре газа. Смит, Нильсен и Классен [3773] интерпретировали полученный ими инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния газообразного  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ . Для всех основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ , за исключением  $\nu_4$  и  $\nu_{12}$ , в работах [3773, 1453] были получены близкие значения. Частоту деформационного колебания  $\nu_4$  Эджелл и Берд [1453] определили по спектру комбинационного рассеяния жидкого дифторэтилена равной  $1359 \text{ см}^{-1}$ , тогда как Смит, Нильсен, Классен [3773] определили ее равной  $1414 \text{ см}^{-1}$  по инфракрасному спектру газа и  $1405 \text{ см}^{-1}$  по спектру комбинационного рассеяния газа. Частота крутильного колебания  $\nu_{12}$  определялась в работах [1453, 3773] на основании изучения спектра комбинационного рассеяния жидкого дифторэтилена равной  $712 \text{ см}^{-1}$  [1453] и  $590 \text{ см}^{-1}$  [3773].

Это противоречие было устранено Эджеллом и Юльте [1462], которые показали, что в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  Смит, Нильсен и Классен [3773] в действительности зарегистрировали максимумы двух ветвей полосы  $\nu_4$  при  $1414$  и  $1361 \text{ см}^{-1}$ . Вторая ветвь этой полосы наблюдалась Эджеллом и Бердом [1453] в спектре комбинационного рассеяния жидкости при  $1359 \text{ см}^{-1}$  и Смитом, Нильсеном и Классеном [3773] — в спектре комбинационного рассеяния газа при  $1358,7 \text{ см}^{-1}$ .

Используя эти данные и значения максимумов ветвей соответствующих полос молекул  $\text{CHDCF}_2$  и  $\text{CD}_2\text{CF}_2$ , Эджелл и Юльте [1462] при помощи правила произведений Теллера—Редлиха показали, что центр полосы  $\nu_4$  молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  должен быть близким к  $1380 \text{ см}^{-1}$ .

Для частоты крутильного колебания  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  Эджелл и Юльте [1462] приняли значение, определенное Эджеллом и Бердом [1453] по спектру комбинационного рассеяния жидкого дифторэтилена, так как оно было подтверждено расчетами по силовым постоянным крутильных колебаний молекул  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{F}_4$ , найденным в работах [568, 2753]. Для остальных основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  Эджелл и Юльте [1462] приняли те же значения, что и в работе [3773]. Определенные в работе [1462] значения основных частот молекул  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{CHDCF}_2$  и  $\text{CD}_2\text{CF}_2$  были подтверждены расчетами Свердлова, Клочковского и Кукиной [365].

Рекомендованные Эджеллом и Юльте [1462] значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 159. Погрешности принятых значений основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  могут быть оценены в пределах от  $\pm 3$  до  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  определялись на основании электронографического исследования [2327] и исследований микроволновых спектров несимметричного дифторэтилена [3449] и его дейтерозамещенных [1457]. Результаты всех этих исследований находятся между собой в согласии.

Электронографическое исследование структуры молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ , проведенное И. Карле и Ж. Карле [2327] с использованием сектор-микрорентгенометрической методики и усовершенствованной ими методики анализа электронограмм, привело к тем же значениям структурных параметров, что и в раннем исследовании микроволнового спектра  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  [3449]:  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,311 \pm 0,035$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,321 \pm 0,015$ ,  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 110 \pm 3^\circ$ ,  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 117 \pm 7^\circ$ .

Эджелл, Кинси и Эми [1457] с большей точностью, чем в работе [3449], измерили микроволновой спектр  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ , а также микроволновые спектры  $\text{CHDCF}_2$  и  $\text{CD}_2\text{CF}_2$ . В результате анализа спектров авторы работы [1457] определили с высокой точностью значения вращательных постоянных и моментов инерции основного колебательного состояния молекул  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{CHDCF}_2$  и  $\text{CD}_2\text{CF}_2$ . Предполагая, что  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = \angle \text{D}-\text{C}-\text{D} = 120^\circ$ ,  $r_0(\text{C}-\text{H}) = r_0(\text{C}-\text{D}) = 0,009 \text{ \AA}$ , Эджелл, Кинси и Эми [1457] вычислили следующие значения

структурных параметров  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ :  $r_0(\text{C}=\text{C}) = 1,311 \pm 0,005$ ,  $r_0(\text{C}-\text{F}) = 1,321 \pm 0,005$ ,  $r_0(\text{C}-\text{H}) = 1,10 \pm 0,05$  Å,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 109^\circ 15' \pm 25'$ ,  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 120^\circ$  (принято)<sup>1</sup>.

Главные моменты инерции для основного колебательного состояния молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ , согласно данным [1457], равны (в  $10^{-40}$  г см<sup>2</sup>):  $I_A = 76,2750$ ,  $I_B = 80,4586$ ,  $I_C = 156,968$ , чему соответствует значение  $I_A I_B I_C$ , приведенное в табл. 159.

Ультрафиолетовый спектр дифторэтилена не исследовался.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ . Рядом исследователей изучены колебательные спектры всех трех изомерных форм дихлорэтилена, что позволило достаточно надежно определить основные частоты соответствующих молекул.

Результаты исследований колебательных спектров *цис*- и *транс*-дихлорэтилена, опубликованные до 1945 г., рассмотрены в монографии Герцберга [152], где дана также интерпретация этих спектров.

Результаты исследований спектров комбинационного рассеяния, полученные до 1942 г., рассмотрены Кольраушем [236] и Хиббеном [2065]. В дальнейшем обстоятельные исследования колебательных спектров *цис*- и *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  были выполнены Бернштейном и Рамзи [766] и Питцером и Холленбергом [3260].

Колебательные спектры дейтерозамещенных *цис*- и *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  исследовали Бернштейн и Рамзи [766] ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$ ) и Бернштейн и Пуллин [765] ( $\text{C}_2\text{HDCl}_2$ ).

Бернштейн и Рамзи [766] получили инфракрасные спектры газообразных и жидких *цис*- и *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$  в области  $400\text{—}3500$  см<sup>-1</sup> и заново произвели их интерпретацию с учетом всех ранее выполненных спектроскопических исследований, изучения равновесия между *цис*- и *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  [4320] и использования теоретического соотношения для частот изотопных молекул. В итоге проведенного исследования Бернштейн и Рамзи [766] подтвердили правильность отнесения полос колебательного спектра *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , данного Герцбергом [152], уточнив значения частот  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_8$  и  $\nu_{12}$ . Отнесение частот колебательного спектра *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , данное Герцбергом [152] и Бернштейном и Рамзи [766], было подтверждено Питцером и Холленбергом [3260], которые исследовали инфракрасный спектр газообразного *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  в области  $130\text{—}400$  см<sup>-1</sup>.

Принятые в табл. 159 значения основных частот молекулы *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  основаны на рекомендации Питцера и Холленберга [3260], подтвержденной расчетами Свердловского и Кукиной [365]. Рекомендованные Питцером и Холленбергом значения основных частот *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  отличаются от соответствующей рекомендации Бернштейна и Рамзи [766] только в значении частоты крутильного колебания  $\nu_{12}$ . У Бернштейна и Рамзи  $\nu_{12} = 691$  см<sup>-1</sup>, тогда как у Питцера и Холленберга  $\nu_{12} = 697$  см<sup>-1</sup>. Заметим, что Герцберг [152] на основании данных Ву [4336] принимал  $\nu_{12} = 694$  см<sup>-1</sup>.

С большими трудностями пришлось столкнуться при интерпретации колебательного спектра *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ . Из 12 основных частот молекулы *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  Герцберг [152] на основании имевшихся в его распоряжении сведений о спектрах *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  имел возможность определить значения только девяти частот. Впервые значения всех основных частот молекулы *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  были определены Бернштейном и Рамзи [766]. Следует заметить, что в работе [766] специально исследовалась вращательная структура полосы  $\nu_{10}$  и определен ее центр. В дальнейшем существенные коррективы в интерпретацию колебательных спектров *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , данную Бернштейном и Рамзи, были внесены Питцером и Холленбергом [3260].

Питцер и Холленберг [3260], используя спектрометр с дифракционной решеткой, исследовали инфракрасный спектр газообразного *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  в области от 130 до 400 см<sup>-1</sup> и установили, что значения, приписанные Бернштейном и Рамзи [766] частотам  $\nu_9$  и  $\nu_{11}$  ( $192$  и  $265$  см<sup>-1</sup>) и подтвержденные О'Лоаном [3132], ошибочны. Ввиду этого Питцер и Холленберг заново выполнили интерпретацию колебательных спектров *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , учтя, помимо собственных спектральных данных и данных Бернштейна и Рамзи, также результаты исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , полученные Крейшем, Зьомеком и Кливлендом [2483].

<sup>1</sup> В работе [2570a] были заново вычислены по данным Эджелла, Кинси и Эми [1457] структурные параметры молекулы  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  и найдены следующие значения:  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,320$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,321$  (принято согласно [2327]),  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,076$  Å,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = 109^\circ 26'$ ,  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 121^\circ$ .

Приведенные в табл. 159 значения основных частот молекулы *транс*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> основаны на интерпретации колебательных спектров *транс*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, данной Питцером и Холленбергом [3260], и подтверждены расчетами Свердлова, Ключковского и Кукиной [365]. Приведенные значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_{12}$  основаны на измерениях спектра комбинационного рассеяния жидкости [2483], значения частот  $\nu_2$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_{10}$  — на измерениях инфракрасного спектра жидкости [766] и значения частот  $\nu_9$  и  $\nu_{11}$  — на измерениях инфракрасного спектра газа [3260] и данных Вуда и Стивенсона [4320] по изучению равновесия между *цис*- и *транс*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Инфракрасный спектр паров несимметричного дихлорэтилена (CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>) исследовали Эмшвиллер и Леконт [1483] (525—1450 см<sup>-1</sup>), Томпсон и Торкингтон [3975] (500—2000 см<sup>-1</sup>) и Эванс [1509] (320—700 см<sup>-1</sup>). Спектр комбинационного рассеяния жидкого несимметричного дихлорэтилена исследовали Кабанн [1039], Томпсон и Торкингтон [3975], Шорыгин (согласно [415]), Джойнер и Глоклер [2310] и Эванс [1509].

Впервые колебательные спектры CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> были интерпретированы Томпсоном и Торкингтоном [3975] и затем заново интерпретированы Джойнером и Глоклером [2310] на основе использования полученных ими более полных данных о спектре комбинационного рассеяния. Основное различие в интерпретации колебательных спектров CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> состоит в разном отнесении частот  $\nu_{11}$  и  $\nu_{12}$ .

Джойнер и Глоклер [2310] не обнаружили в спектре комбинационного рассеяния CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> слабую линию при 540 см<sup>-1</sup>, наблюдавшуюся Томпсоном и Торкингтоном [3975] и отнесенную ими к частоте  $\nu_{11}$ . Эта линия не наблюдалась в спектре комбинационного рассеяния CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> также и другими исследователями [1039, 415, 1509], и, по-видимому, принадлежала примеси в образце дихлорэтилена, исследованном Томпсоном и Торкингтоном [3975]. Основная частота  $\nu_{11}$  молекулы CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> была отождествлена Джойнером и Глоклером с линией 458 см<sup>-1</sup> в спектре комбинационного рассеяния. Соответствующую линию в спектре комбинационного рассеяния Томпсон и Торкингтон наблюдали при 450 см<sup>-1</sup> и отнесли ее к частоте крутильного колебания  $\nu_{12}$ . Это противоречие в отнесении основных частот CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> было устранено Эвансом [1509], заново исследовавшим спектр комбинационного рассеяния жидкого несимметричного дихлорэтилена на спектрометре с фотоэлектрической регистрацией и дисперсией 7 Å/мм при 4358 Å и получившим впервые инфракрасный спектр паров в области 320—700 см<sup>-1</sup>. В указанной области спектра Эванс зарегистрировал три полосы CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> с центрами при 375, 458 и 601 см<sup>-1</sup>, соответствующие частотам  $\nu_8$ ,  $\nu_{11}$  и  $\nu_7$ . Частота  $\nu_{12}$  неактивна в инфракрасном спектре и наблюдается только в спектре комбинационного рассеяния.

В табл. 159 приведены значения основных частот молекулы CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>, определенные Джойнером и Глоклером [2310] на основании предложенной ими интерпретации колебательных спектров, которая была подтверждена дополнительными исследованиями Эванса [1509] и найденным Хилденбрандом и др. [2027] согласием между экспериментальным значением S<sup>o</sup><sub>298,15</sub>(CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>, газ) и значением, вычисленным по найденным в работе [2310] основным частотам молекулы CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>1</sup>.

Электроннографическое изучение молекулярной структуры всех трех изомеров дихлорэтилена было выполнено Брокуэем, Бичем и Паулингом [959], которые, приняв длину связи C=C равной 1,38 Å, нашли для длины связи C—Cl и угла C—C—Cl в молекулах *цис*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *транс*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> значения, равные соответственно 1,67 ± 0,03 Å, 123,5 ± 1°, 1,69 ± 0,02 Å, 122,5 ± 1° и 1,69 ± 0,02 Å, 122 ± 1°. Однако, как показали дальнейшие исследования молекулярной структуры этилена и его галоидозамещенных, значение длины связи C=C, принятое в работе [959], сильно завышено, и ввиду этого были получены неверные значения длин связей C—Cl.

Секино и Нисикава [3679] исследовали микроволновой спектр CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>35</sup> и CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sup>37</sup> и с большой точностью определили значения вращательных постоянных соответствующих молекул в основном колебательном состоянии. Эти результаты и предположение, что длина связи C—H и угол C—C—H в молекуле CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> такие же, как и в молекуле C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $r_{C-H} = 1,07$  Å,  $\angle C-C-H = 120^\circ$ , согласно [1646]), позволили Секино и Нисикава опреде-

<sup>1</sup> При использовании основных частот, найденных Торкингтоном и Томпсоном [3975], такого согласия не достигается.

лить значения прочих структурных параметров  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ :  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,727 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 123^\circ 10' \pm 30'$ .

Значения структурных параметров молекулы  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ , найденные по микроволновым спектрам в работе [3679], согласуются со значениями соответствующих величин, найденными при последующих электронографических исследованиях [2631, 2093]. Ливингстон, Рао, Каплан и Рокс [2631] провели электронографическое исследование молекулярной структуры  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  визуальным методом без применения и с применением сектора, а также микрофотометрическим методом с применением сектора. Результаты исследования указанными тремя методами находятся в близком согласии между собой. Наиболее точные значения структурных параметров  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  в работе [2631] получены при помощи сектор-микрофотометрического метода:  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,324 \pm 0,020$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,710 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} = 114,5 \pm 1^\circ$ . Электронографическое исследование молекулярной структуры *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , выполненное Гофманом [2093], привело к следующим результатам:  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,336 \pm 0,016$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,722 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 123^\circ \pm 1^\circ,5$ .

Приведенные в табл. 159 значения для произведений главных моментов инерции *цис*-, *транс*- и *несимм.*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  вычислены по структурным параметрам, принятым в работе Секино и Нисикава [3679]<sup>1</sup>.

Ультрафиолетовый спектр дихлорэтилена исследован Лачером и др. [2509].

$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ . Инфракрасный спектр газообразного несимметричного дифтордихлорэтилена исследовали Торкингтон и Томпсон [4005] ( $500-3200 \text{ см}^{-1}$ ), Нильсен, Классен и Смит [3089] ( $442-5000 \text{ см}^{-1}$ ) и Манн и Плайлер [2760] ( $188-400 \text{ см}^{-1}$ ) при помощи призмённых спектрометров малой дисперсии. Спектр комбинационного рассеяния жидкого  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  исследовали Хатчер и Йост [1973] и Нильсен, Классен и Смит [3089]. Наиболее точные измерения максимумов полос в колебательных спектрах дифтордихлорэтилена были выполнены Нильсеном, Классеном и Смитом.

Впервые попытка интерпретировать колебательные спектры  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  предпринималась Торкингтоном и Томпсоном [4005]. Однако эта попытка была весьма несовершенной, поскольку авторы работы [4005] не располагали достаточно полными данными о колебательных спектрах  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$ . Более удовлетворительна интерпретация колебательных спектров  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$ , предложенная Нильсеном, Классеном и Смитом [3089] на основании проведенного ими тщательного исследования инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния дифтордихлорэтилена<sup>2</sup>. Однако ввиду того, что в работе [3089] инфракрасный спектр  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  был исследован только до  $442 \text{ см}^{-1}$ , в интерпретации колебательных спектров  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$ , предложенной Нильсеном, Классеном и Смитом, были допущены серьезные ошибки, касающиеся отнесения частот  $\nu_5$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  и  $\nu_{11}$ . Впервые это обнаружили Манн, Фано, Мил и Симаноути (см. [2760, 2758]), которые вычислили основные частоты молекулы  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  на основании использования силовых постоянных молекул  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ .

Для проверки изменений в отнесении основных частот  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$ , предложенных Манном, Фано, Милом и Симаноути, в работе [2760] был исследован инфракрасный спектр  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  в области от  $188$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ . В указанной области спектра Манн и Плайлер [2760] обнаружили две полосы  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  с центрами при  $258$  и  $323 \text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $258 \text{ см}^{-1}$  ранее наблюдалась только в спектре комбинационного рассеяния [3089, 1973], слабая же полоса при  $323 \text{ см}^{-1}$  ранее не наблюдалась. На основании анализа контура полосы при  $258 \text{ см}^{-1}$  Манн и Плайлер [2760] показали, что эта полоса принадлежит частоте  $\nu_8$ , а не частоте  $\nu_{11}$ , как ошибочно было предположено Нильсеном, Классеном и Смитом [3089], а полоса при  $323 \text{ см}^{-1}$  соответствует частоте  $\nu_{11}$ . Частота  $\nu_8$  в работе [3089] была ошибочно отождествлена с центром полосы при  $434 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в спектре комбинационного рассеяния. В работах [2760, 2758] показано, что эта полоса должна соответствовать частоте  $\nu_7$ , которая в работе [3089] была ошибочно отождествлена с центром полосы при  $622 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся

<sup>1</sup> В 1960 г. Шимицу и Такума [3708а] исследовали микроволновой спектр *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  в области частот от  $20$  до  $25 \text{ Мгц}$ . Анализ спектра позволил авторам работы [3708а] определить значения главных моментов инерции молекул  $\text{HNCI}^{35}\text{HNCI}^{35}$  и  $\text{HNCI}^{35}\text{HNCI}^{37}$  и структурные параметры *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  ( $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,724 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 121^\circ 33'$ , предполагая  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,32$ ,  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,07 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H} = 120^\circ$ ).

<sup>2</sup> Нильсен, Классен и Смит [3089] впервые измерили степень поляризации линий в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  и проанализировали форму контуров полос в инфракрасном спектре.

в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния. Последняя, согласно [2760, 2758], соответствует частоте  $\nu_5$ . В работе [3089] частота  $\nu_5$  была ошибочно отождествлена с центром полосы при  $640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей в действительности частоте обертона  $2\nu_{11}$ .

Рекомендованные в работах [2760, 2758] значения основных частот молекулы  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  приведены в табл. 159.

Обстоятельное исследование колебательного спектра *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  выполнено Манном и Плайлером [2761]. В работе [2761] был получен инфракрасный спектр газообразного *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  в области  $150\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре с набором призм и дифракционной решеткой (малой дисперсии) и спектр комбинационного рассеяния жидкого *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ . На основании результатов измерений степени поляризации линий в спектре комбинационного рассеяния, изучения распределения интенсивности в инфракрасном спектре, а также на основании результатов расчета значений основных частот молекулы *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  по силовым постоянным  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  [2758] Манн и Плайлер полностью интерпретировали колебательные спектры *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ . Рекомендованные в работе [2761] на основании этой интерпретации значения основных частот молекулы *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  приведены в табл. 159.

Приведенные в табл. 159 значения частот  $\nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_7, \nu_8$  и  $\nu_{10}$  основаны на измерениях спектра комбинационного рассеяния жидкого *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ , значения частот  $\nu_1, \nu_4, \nu_6, \nu_9, \nu_{11}$  — на измерениях инфракрасного спектра газа, частота крутильного колебания  $\nu_{12}$  определена расчетным путем (см. [2758]). Для частоты  $\nu_1$  в табл. 159 приведено рекомендованное Манном и Плайлером невозмущенное значение. В работе [2761] на основании анализа инфракрасного спектра *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  показано, что между колебаниями с частотами  $\nu_4 + \nu_8$  и  $\nu_1$  имеет место резонанс Ферми<sup>1</sup>. Наблюдаемое значение частоты  $\nu_1 = 1214 \text{ см}^{-1}$ .

При исследовании инфракрасного спектра газообразного *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  Манн и Плайлер [2761] обнаружили ряд слабых линий *цис*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ , что позволило им приблизительно определить значения некоторых основных частот молекулы *цис*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ . Манн, Фано, Мил и Симаноути [2758] по силовым постоянным  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  вычислили значения всех основных частот молекулы *цис*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  в согласии с экспериментальными данными [2761]. Определенные в работе [2758] расчетным путем значения основных частот молекулы *цис*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  приведены в табл. 159.

Значения структурных параметров молекул изомеров дифтордихлорэтилена экспериментально не определялись. В работе [3089] для структурных параметров  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  принимались следующие значения:  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,27$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,32$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,7 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{F}-\text{C}-\text{F} = \angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} = 110^\circ$ . Манн и Плайлер [2761] на основании имевшихся в их распоряжении данных о структуре молекул  $\text{C}_2\text{F}_4, \text{C}_2\text{Cl}_4, \text{CH}_2\text{CF}_2$  оценили следующие значения структурных параметров молекулы *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ :  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,31$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,31$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,72 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{F} = \angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 123^\circ$ . Погрешности предположенных в работе [2761] значений структурных параметров молекулы *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  могут быть оценены в  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  для межатомных расстояний и в  $\pm 3^\circ$  для углов между связями. В пределах указанных погрешностей значения соответствующих структурных параметров всех трех изомерных молекул  $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  могут считаться идентичными.

В настоящем Справочнике для структурных параметров изомерных молекул  $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  приняты значения, предложенные Манном и Плайлером [2761]. В табл. 159 приведены значения произведения главных моментов инерции молекул  $\text{CF}_2\text{CCl}_2, \text{транс-}\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  и *цис*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ , соответствующие принятым значениям структурных параметров.

Ультрафиолетовые спектры *транс*- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CF}_2\text{CCl}_2$  исследовали Лачер, Хуммель, Бомфальк и Парк [2509].

### § 73. МОЛЕКУЛЫ ТИПОВ $\text{C}_2\text{X}_3\text{Y}$ И $\text{C}_2\text{X}_2\text{YZ}$

Молекулы галоидозамещенных этилена типов  $\text{C}_2\text{X}_3\text{Y}$  и  $\text{C}_2\text{X}_2\text{YZ}$  принадлежат к точечной группе симметрии  $\text{C}_s$  ( $\sigma = 1$ ) и имеют 12 основных частот, активных в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния. Девять основных частот молекул  $\text{C}_2\text{X}_3\text{Y}$  и  $\text{C}_2\text{X}_2\text{YZ}$  ( $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_9$ ) соответствуют плоским колебаниям и три частоты

<sup>1</sup> В обозначениях, принятых в работе [2761], резонанс Ферми имеет место между  $\nu_5 + \nu_{10}$  и  $\nu_9$ .

( $\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ ) — неплоским колебаниям. В спектре комбинационного рассеяния линии, соответствующие частотам  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_9$ , поляризованы, тогда как линии, соответствующие частотам  $\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ , деполаризованы.

Галоидозамещенные этилена типа  $C_2X_2YZ$ , подобно галоидозамещенным этилена типа  $C_2X_2Y_2$ , могут существовать в виде трех изомерных форм: *цис*-, *транс*- и несимметричной (см. рис. 20).

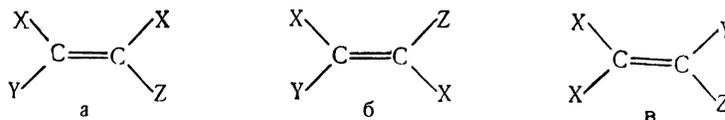


Рис. 20. Изомерные формы молекул галоидозамещенных этилена типа  $C_2X_2YZ$

а — *цис*-форма, б — *транс*-форма, в — несимметричная форма

В табл. 160 приведены принятые в настоящем Справочнике значения молекулярных постоянных фтор- и хлорзамещенных этилена типов  $C_2X_3Y$  и  $C_2X_2YZ$ .

Таблица 160

Принятые значения молекулярных постоянных фтор- и хлорзамещенных этилена типов  $C_2X_3Y$  и  $C_2X_2YZ$

( $\sigma = 1$ )

| Молекула              | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $\nu_{10}$ | $\nu_{11}$ | $\nu_{12}$ | $I_A I_B I_C$                                      |
|-----------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|------------|--|
|                       | см <sup>-1</sup> |         |         |         |         |         |         |         |         |            |            |            | 10 <sup>-117</sup> э <sup>3</sup> ·см <sup>6</sup> |
| CH <sub>2</sub> CHF   | 1654             | 3080    | 3115    | 3150    | 1306    | 1380    | 928     | 1156    | 483     | 931        | 863        | 712        | 95,177   |
| CH <sub>2</sub> CHCl  | 1610             | 3030    | 3080    | 3130    | 724     | 1370    | 395     | 1280    | 1030    | 942,5      | 896,8      | 620        | 323,700  |
| CH <sub>2</sub> CFCl  | 1656             | 3016    | 3069    | 1383    | 1186    | 947     | 699     | 432     | 371     | 836        | 607        | 515        | 3182,5   |
| CF <sub>2</sub> CHF   | 1788             | 3150    | 1362    | 1264    | 929     | 1171    | 485     | 623     | 232     | 750        | 555        | 305        | 5160   |
| CF <sub>2</sub> CHCl  | 1745             | 3130    | 1333    | 1199    | 845     | 970     | 433     | 579     | 201     | 751        | 572        | 243        | 12871  |
| CF <sub>2</sub> CFCl  | 1792             | 1336    | 1215    | 1058    | 689     | 517     | 338     | 463     | 188     | 538        | 369        | 166        | 39100  |
| CCl <sub>2</sub> CHF  | —                | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —          | —          | —          | 40900  |
| CCl <sub>2</sub> CHCl | 1589             | 3080    | 1242    | 932     | 840     | 628     | 274     | 381     | 172     | 780        | 450        | 211        | 92800  |
| CCl <sub>2</sub> CFCl | 1645             | 1181    | 988     | 857     | 520     | 407     | 250     | 358     | 174     | 537        | 313        | 130        | 180400   |

$C_2H_3F$ . Инфракрасный спектр газообразного фторэтилена исследовали Торкингтон и Томпсон [4005] (500—3200 см<sup>-1</sup>), Кол и Томпсон [1147] (665—1250 см<sup>-1</sup>) и Бак и Кристенсен [625] (400—3500 см<sup>-1</sup>). Спектр комбинационного рассеяния фторэтилена не изучался. Инфракрасные спектры дейтерозамещенных фторэтилена были исследованы Баком и Кристенсеном [625].

Колебательное отнесение полос в инфракрасном спектре фторэтилена впервые было выполнено Торкингтоном и Томпсоном [4005]. В дальнейшем вносились изменения в отнесение частот деформационных неплоских колебаний  $\nu_{10}$  и  $\nu_{11}$ , предложенное в работе [4005], и были уточнены значения других частот (см. табл. 161).

Питцер и Фриман [3257] на основании рассмотрения соответствия между значениями силовых постоянных молекул галоидозамещенных этилена типа  $C_2H_3X$  высказали сомнение в правильности отнесения частот  $\nu_{10}$  и  $\nu_{11}$  в работе [4005] и предложили считать  $\nu_{10} = 924$  и  $\nu_{11} = 860$  см<sup>-1</sup>. Однако Кол и Томпсон [1147] на основании анализа вращательной структуры полосы при 924 см<sup>-1</sup> показали, что эта полоса принадлежит плоскому колебанию, и тем самым подтвердили ее отнесение к частоте  $\nu_7$ . Вместе с тем в работе [1147] был уточнен центр полосы  $\nu_7$  и показано, что полосы инфракрасного спектра при 730 и 860 см<sup>-1</sup> принадлежат к частотам неплоских колебаний. Однако, в отличие от работы [4005], отнесение их к частотам  $\nu_{10}$  и  $\nu_{11}$  было изменено (см. табл. 161).

Отнесения основных частот молекулы  $C_2H_3F$ , предлагавшиеся разными исследователями  
(значения частот выражены в  $см^{-1}$ ),

| Частота    | Тип колебания | Торкингтон и Томпсон [4005], 1945 г. | Питцер и Фриман [3257], 1946 г. | Кол и Томпсон [1147], 1949 г. | Бак и Кристенсен [625], 1958 г. | Шерер и Потс [3622], 1959 г. | Настоящий Справочник |
|------------|---------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------|
| $\nu_1$    | $A'$          | 1650                                 | —                               | —                             | 1654                            | —                            | 1654                 |
| $\nu_2$    | $A'$          | 3080                                 | —                               | —                             | 3080                            | —                            | 3080                 |
| $\nu_3$    | $A'$          | 3110                                 | —                               | —                             | 3115                            | —                            | 3115                 |
| $\nu_4$    | $A'$          | 3135                                 | —                               | —                             | 3150                            | —                            | 3150                 |
| $\nu_5$    | $A'$          | 1306                                 | —                               | —                             | 1306                            | —                            | 1306                 |
| $\nu_6$    | $A'$          | 1393                                 | —                               | —                             | 1380                            | —                            | 1380                 |
| $\nu_7$    | $A'$          | 924                                  | —                               | 928                           | 929                             | —                            | 928                  |
| $\nu_8$    | $A'$          | 1153                                 | —                               | 1156                          | 1156                            | —                            | 1156                 |
| $\nu_9$    | $A'$          | 500                                  | —                               | —                             | 483                             | —                            | 483                  |
| $\nu_{10}$ | $A''$         | 860                                  | 924                             | 729,6                         | 940                             | 931                          | 931                  |
| $\nu_{11}$ | $A''$         | 732                                  | 860                             | 862,7                         | 863                             | 864                          | 863                  |
| $\nu_{12}$ | $A''$         | 715                                  | 715                             | 711,7                         | 711                             | 714                          | 712                  |

В дальнейшем Бак и Кристенсен [625] исследовали инфракрасные спектры фторэтилена и его дейтерозамещенных с несколько большим разрешением, чем Торкингтон и Томпсон [4005], что позволило уточнить значения ряда частот. Отнесение основных частот  $C_2H_3F$ , предложенное Баком и Кристенсеном [625], отличается по существу от отнесения Торкингтона и Томпсона [4005] с поправкой Кола и Томпсона [1147] только в отношении частоты  $\nu_{10}$ . Для частоты  $\nu_{10}$  Бак и Кристенсен предложили значение, равное  $940\text{ см}^{-1}$ , хотя в инфракрасном спектре  $C_2H_3F$  соответствующую полосу они не наблюдали. Предложение считать  $\nu_{10} = 940\text{ см}^{-1}$  Бак и Кристенсен обосновали, с одной стороны, аналогией с  $C_2H_3Cl$  и  $C_2H_3Br$ , для которых соответствующая частота равна примерно  $940\text{ см}^{-1}$ , и, с другой стороны, применением правила сумм и произведений для частот колебаний  $C_2H_3F$  и его дейтерозамещенных. Тот факт, что полоса с центром при  $940\text{ см}^{-1}$  не наблюдается в инфракрасном спектре  $C_2H_3F$ , Бак и Кристенсен объясняли тем, что она маскируется  $R$ -ветвью полосы  $\nu_7$ . Полоса с центром при  $730\text{ см}^{-1}$  в работе [625] не отнесена к определенной частоте колебаний молекулы  $C_2H_3F$ , но дается косвенное указание на возможную принадлежность этой частоты колебательному переходу между возбужденными колебательными состояниями  $C_2H_3F$ .

Шерер и Потс [3622] на основании найденных в работе [625] значений основных частот молекулы  $C_2H_3F$  и ее дейтериевых производных вычислили частоты неплоских колебаний всех этих молекул. При этом различие между экспериментальными и расчетными значениями не превышало  $\pm 1\text{ см}^{-1}$ . Для частоты  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2H_3F$  Шерер и Потс получили значение, равное  $931\text{ см}^{-1}$ , погрешность которого они оценивают в  $\pm 2\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что трудности в отнесении частот колебаний  $C_2H_3F$  в значительной мере обусловлены отсутствием данных о спектре комбинационного рассеяния этого соединения.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы фторэтилена приведены в табл. 160 и 161. Для частоты  $\nu_{10}$  принято значение, вычисленное Шерером и Потсом [3622]. Для остальных основных частот  $C_2H_3F$  принятые значения основаны на результатах работ [625, 1147] (см. табл. 161). Погрешности принятых значений частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  оцениваются в  $\pm 10\text{ см}^{-1}$ , поскольку соответствующие полосы в инфракрасном спектре накладываются друг на друга и точное определение их центров затруднительно. Погрешности значений остальных основных частот молекулы  $C_2H_3F$ , принятых в табл. 160, оцениваются от  $\pm 2$  до  $\pm 5\text{ см}^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $C_2H_3F$  определяли Бак с сотрудниками [626], а также Морган и Гольдштейн [2949] на основании результатов анализа микроволновых спектров

фторэтилена и его изотопных модификаций. Электронографическое исследование молекулярной структуры  $C_2H_3F$  не проводилось. При исследовании вращательной структуры полосы  $\nu_{10}$  в инфракрасном спектре  $C_2H_3F$  Кол и Томпсон [1147] определили только значения разности вращательных постоянных  $A - B$  для основного и возбужденного колебательных состояний.

Бак с сотрудниками [626] исследовали микроволновые спектры 10 изотопных модификаций молекулы  $CH_2CHF$ , соответствующие чисто вращательным переходам  $0_0 \rightarrow 1_{-1}$ ,  $1_0 \rightarrow 2_{-1}$ ,  $1_{-1} \rightarrow 2_{-2}$ ,  $1_1 \rightarrow 2_0$ ,  $4_{-3} \rightarrow 4_{-2}$ ,  $5_{-4} \rightarrow 5_{-3}$  и  $6_{-5} \rightarrow 6_{-4}$  в основном колебательном состоянии. Для шести изотопных модификаций молекулы  $CH_2CHF$  в работе [626] были определены значения вращательных постоянных  $A_0, B_0, C_0$ . Соответствующие им значения моментов инерции использованы для нахождения структурных параметров молекулы  $CH_2CHF$ . Вычисления структурных параметров  $CH_2CHF$  проводились в предположении, что молекулы изотопных модификаций  $CH_2CHF$  плоские и длины связи  $C-N$  в группе  $CH_2$  одинаковые. Принятие первого предположения оправдывалось тем, что инерционный дефект ( $I_C - I_B - I_A$ ) незначителен по сравнению с величинами моментов инерции и имеет разный знак для разных изотопных модификаций молекулы  $CH_2CHF$ . Второе предположение оправдывалось тем, что при расчетах, когда фиксировалось значение длины связи  $C-N$  в группе  $CHF$ , различие в значениях длин связей  $C-N$  в группе  $CH_2$  не превосходило  $0,01 \text{ \AA}$ . В результате проведенных в работе [626] вычислений были найдены следующие значения структурных параметров  $CH_2CHF$ :  $r_{C=C} = 1,333$ ,  $r_{C-F} = 1,348$ ,  $r_{C-N}$  (группа  $CHF$ ) =  $1,073$ ,  $r_{C-N}$  (группа  $CH_2$ ) =  $1,080 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-C-N = 115^\circ,4$ ,  $\angle C-C-N$  (группа  $CHF$ ) =  $123^\circ,7$ ,  $\angle C-C-N$  (группа  $CH_2$ ) =  $121^\circ,1$  и  $118^\circ,5$ . Значения погрешностей структурных параметров  $CH_2CHF$  в работе [626] не приводятся, но, судя по разным вариантам расчетов этих величин, проведенным в работе [626], они могут быть оценены для межатомных расстояний примерно в  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Морган и Гольдштейн [2949] исследовали микроволновые спектры молекул  $C^{12}H_2C^{12}HF$ ,  $C^{13}H_2C^{12}HF$  и  $C^{12}H_2C^{13}HF$ , соответствующие чисто вращательным переходам  $J = 0 \rightarrow 1$  и  $J = 1 \rightarrow 2$  в основном колебательном состоянии<sup>1</sup>. По этим данным в работе [2949] определены значения вращательных постоянных  $B_0$  и  $C_0$  указанных молекул с погрешностью, не превосходящей  $0,0005\%$ . Предполагая, что молекула  $C_2H_3F$  плоская и что  $\angle H-C-N = \angle C-C-N = 120^\circ$ , авторы работы [2949] вычислили моменты инерции для 134 вариантов возможных значений остальных структурных параметров. Сравнение расчетных значений моментов инерции молекул  $C^{12}H_2C^{12}HF$ ,  $C^{13}H_2C^{12}HF$  и  $C^{12}H_2C^{13}HF$  с экспериментальными, а также применение расчетов по методу наименьших квадратов с использованием производных моментов инерции по структурным параметрам позволило авторам работы [2949] определить следующие значения этих величин:  $r_{C=C} = 1,337 \pm 0,002$ ,  $r_{C-F} = 1,344 \pm 0,002$ ,  $r_{C-N}$  (группа  $CHF$ ) =  $1,080 \pm 0,005$ ,  $r_{C-N}$  (группа  $CH_2$ ) =  $1,075 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-F = 121,0 \pm 0,2$ ;  $\angle C-C-N = 120^\circ$  (принято) — в согласии со значениями, найденными Баком и др. [626]<sup>2</sup>.

Приведенное в табл. 160 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $C_2H_3F$  соответствует найденным в работах [626, 2949] значениям вращательных постоянных основного колебательного состояния<sup>3</sup>:  $A_0 = 2,13471$ ,  $B_0 = 0,35480$ ,  $C_0 = 0,30415 \text{ см}^{-1}$ .

Ультрафиолетовый спектр  $C_2H_3F$  не изучался.

<sup>1</sup> Для молекулы  $C^{12}H_2C^{12}HF$  в работе [2949] исследованы также аналогичные переходы и в низшем возбужденном колебательном состоянии, соответствующем возбуждению крутильного колебания ( $\nu_{12}$ ).

<sup>2</sup> В 1961 г. Лори [25706] опубликовал вычисленные заново значения структурных параметров молекулы  $C_2H_3F$  на основании данных, полученных в работах [626, 2949]:  $r_{C=C} = 1,332$ ,  $r_{C-F} = 1,348$ ,  $r_{C-N}$  (группа  $CHF$ ) =  $1,071$ ,  $r_{C-N}$  (группа  $CH_2$ ) =  $1,086$  и  $1,079 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-C-C = 121^\circ 10'$ ,  $\angle F-C-N = 117^\circ 55'$ ,  $\angle H-C-N = 120^\circ 31'$ ,  $\angle C-C-N = 120^\circ 43'$ .

<sup>3</sup> В работах [626, 2949] непосредственно по спектральным данным были определены значения вращательных постоянных  $B_0$  и  $C_0$  изотопных модификаций молекулы  $C_2H_3F$ . Впервые точное значение постоянной  $A_0$  (и дипольного момента) молекулы  $C_2H_3F$  было определено Мирри, Гуарниери и Фаверо в 1961 г. [2924a] на основании анализа чисто вращательного спектра  $C_2H_3F$  в области миллиметровых волн, соответствующего переходам  $J = 5 \rightarrow 6$  и  $J = 7 \rightarrow 8$ :  $A_0 = 64582,7 \text{ Мгц} = 2,154243 \text{ см}^{-1}$ . Используя найденные Морганом и Гольдштейном [2949] значения постоянных  $B_0$  и  $C_0$ , авторы работы [2924a] определили также значения ряда центробежных постоянных молекулы  $C_2H_3F$ .

$C_2H_3Cl$ . Инфракрасный спектр газообразного хлорэтилена исследовали Ву [4336] (400—5000  $cm^{-1}$ ), Томпсон и Торкингтон [3975] (500—3330  $cm^{-1}$ ), Кол и Томпсон [1147] (830—1110  $cm^{-1}$ ) и Галликсон и Нильсен [1885] (295—5000  $cm^{-1}$ ). Кол и Томпсон [1147] получили инфракрасный спектр  $C_2H_3Cl$  с разрешенной вращательной структурой полос на спектрометре с дифракционной решеткой. В остальных работах инфракрасный спектр  $C_2H_3Cl$  был получен на призмных спектрометрах с неразрешенной вращательной структурой полос.

Спектр комбинационного рассеяния газообразного хлорэтилена исследовали Галликсон и Нильсен [1885]. Спектр комбинационного рассеяния жидкого хлорэтилена исследовали Эванс и Бернштейн [1510]. Более ранние исследования спектра комбинационного рассеяния жидкого хлорэтилена рассмотрены в монографии Кольрауша [236]. Колебательные спектры дейтерозамещенных хлорэтилена исследованы только для  $CH_2CDCl$  [1510].

Впервые значения всех основных частот молекулы хлорэтилена были определены Томпсоном и Торкингтоном [3975] на основании предложенной этими авторами интерпретации инфракрасного спектра хлорэтилена. Дальнейшие исследования колебательных спектров  $C_2H_3Cl$  [1147, 1510, 1885] подтвердили правильность интерпретации Томпсона и Торкингтона.

Принятые в настоящем Справочнике значения основных частот молекулы хлорэтилена приведены в табл. 160. Для частот плоских колебаний ( $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_9$ ) приняты значения, найденные Томпсоном и Торкингтоном [3975] для  $Q$ -ветвей соответствующих полос в инфракрасном спектре. Для частот неплоских деформационных колебаний ( $\nu_{10}, \nu_{11}$ ) приняты значения центров соответствующих полос, найденные Колом и Томпсоном [1147]. Для частоты крутильного колебания  $\nu_{12}$  в табл. 160 принято среднее из значений частоты  $\nu_{12}$ , найденных в работах [4336, 3975], совпадающее со значением, найденным Галликсоном и Нильсеном [1885]. Отличие значений прочих основных частот молекулы  $C_2H_3Cl$ , принятых в работе [1885], от значений соответствующих частот, приведенных в табл. 160, не превосходит 4  $cm^{-1}$ , т. е. по имеющимся спектроскопическим данным находится в пределах вероятной погрешности определения основных частот этой молекулы.

Структурные параметры молекулы  $C_2H_3Cl$  определялись в результате электронографических исследований [959, 60] и исследований микроволновых спектров хлорэтилена и его изотопных модификаций [3679, 2428].

В раннем электронографическом исследовании молекулярной структуры  $C_2H_3Cl$  [959] длина связи  $C=C$  ошибочно была предположена равной 1,38 Å, и при этом было найдено  $r_{C-Cl} = 1,69 \pm 0,02$  Å,  $\angle C-C-Cl = 122 \pm 2^\circ$ . В дальнейшем Гольдштейн и Брэгг [1795] исследовали микроволновые спектры  $C_2H_3Cl^{35}$  и  $C_2H_3Cl^{37}$  и с высокой точностью определили значения вращательных постоянных основного колебательного состояния этих молекул. По этим данным Секино и Нисикава [3679] вычислили  $r_{C=C} = 1,34 \pm 0,02$ ,  $r_{C-Cl} = 1,724 \pm 0,015$  Å,  $\angle C-C-Cl = 120^\circ 3' \pm 30'$  в предположении, что в молекуле  $C_2H_3Cl$  длина связи  $C-H$  и угол  $C-C-H$  такие же, как и в молекуле  $C_2H_4$ :  $r_{C-H} = 1,07$  Å,  $\angle C-C-H = 120^\circ$  (согласно данным [1646]). Повторное электронографическое исследование строения молекулы  $C_2H_3Cl$  было проведено Акишиным, Вилковым и Весниным [60]. В предположении, что  $r_{C-H} = 1,07$  Å и  $\angle C-C-H = 120^\circ$ , в работе [60] для молекулы  $C_2H_3Cl$  было найдено  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,01$  Å,  $\angle C-C-Cl = 125 \pm 2^\circ$ .

Наиболее обстоятельное исследование молекулярной структуры  $C_2H_3Cl$  было проведено Кайвелсоном, Вильсоном и Лайдом [2428] на основании анализа микроволновых спектров девяти изотопных модификаций молекулы хлорэтилена. В работе [2428] с большой точностью были определены значения вращательных постоянных  $B_0$  и  $C_0$  этих молекул и вычислены соответствующие значения моментов инерции  $I_B$  и  $I_C$ . Затем по изменению моментов инерции  $I_B$  и  $I_C$  от изотопного замещения (согласно методу Костейна — Крейтчмана [1186, 2471]) в работе [2428] были вычислены следующие значения структурных параметров молекулы  $C_2H_3Cl^1$ :  $r_{C-H}$  (группа  $CH_2$ ) = 1,078 и 1,090,  $r_{C-H}$  (группа  $CHCl$ ) = 1,079,  $r_{C=C} = 1,332$ ,  $r_{C-Cl} = 1,726$  Å,  $\angle C-C-H$  (группа  $CH_2$ ) =  $119^\circ 32'$  и  $121^\circ 1'$ ,  $\angle H-C-H$

<sup>1</sup> По терминологии, предложенной Костейном [1186], это так называемые  $r_s$ —параметры, промежуточные между структурными параметрами равновесной конфигурации ( $r_e$ ) и обычными  $r_0$ -параметрами, вычисленными непосредственно по моментам инерции для основного колебательного состояния.

(группа  $\text{CH}_2$ ) =  $119^\circ 27'$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$  (группа  $\text{CHCl}$ ) =  $123^\circ 49'$ ,  $\angle \text{H}-\text{C}-\text{Cl}$  =  $113^\circ 35'$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl}$  =  $122^\circ 18'$ . Погрешность найденного в работе [2428] значения длины связи  $\text{C}=\text{C}$  Кайвелсон, Вильсон и Лайд оценивают в  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ , а погрешности значений длин других связей они оценивают как не превосходящие  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Определенным в работах [1795, 2428] значениям вращательных постоянных основного колебательного состояния молекул  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^{35}$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^{37}$  соответствуют следующие значения главных моментов инерции (в  $10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$ ): для  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^{35}$   $I_A = 14,95$ ,  $I_B = 139,14$ ,  $I_C = 154,10$ ; для  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^{37}$   $I_A = 14,92$ ,  $I_B = 142,13$ ,  $I_C = 157,09$ . Основанное на этих данных значение произведения главных моментов инерции  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  приведено в табл. 160.

Ультрафиолетовый спектр  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  не изучался.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}$ . Спектры и молекулярное строение исследовались только для несимметричной формы фторхлорэтилена  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ <sup>1</sup>.

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  исследовали Торкингтон и Томпсон [4005] ( $500-3200 \text{ см}^{-1}$ ), Манн, Аккуиста, Плайлер [2754] ( $192-6350 \text{ см}^{-1}$ ) и Нильсен и Олбрайт [3088]<sup>2</sup> на призменных спектрометрах с малой и средней дисперсией. Наиболее обстоятельное исследование инфракрасного спектра  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  было проведено Манном, Аккуистой и Плайлером [2754]. Спектр комбинационного рассеяния газообразного  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  исследовали Нильсен и Олбрайт [3088] на трехпризменном спектрометре с линейной дисперсией  $15 \text{ \AA/мм}$  при  $4358 \text{ \AA}$ . Колебательные спектры дейтерозамещенных фторхлорэтилена не изучались.

Исчерпывающая интерпретация колебательных спектров  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  была проведена Манном, Аккуистой и Плайлером [2754] и Нильсеном и Олбрайтом [3088]. В работе [2754] на основании изучения распределения интенсивности в инфракрасном спектре  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ , анализа формы контуров полос и сравнения значений основных частот молекул  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CBr}_2$  дано отнесение основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  и интерпретирован наблюдавшийся инфракрасный спектр этого соединения. Проведенное Нильсеном и Олбрайтом [3088] исследование спектра комбинационного рассеяния газообразного  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ , а также инфракрасного спектра полностью подтвердило правильность отнесения основных частот этой молекулы, выполненного ранее Манном, Аккуистой и Плайлером [2754].

Рекомендованные в работе [2754] значения основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 160.

Микроволновые спектры  $\text{CH}_2\text{CFCl}^{35}$  и  $\text{CH}_2\text{CFCl}^{37}$  исследованы Брэггом, Мадисоном и Шербо [892], которые по чисто вращательным переходам в основных колебательных состояниях этих молекул определили с большой точностью значения вращательных постоянных  $A_0$ ,  $C_0$  и параметра асимметрии  $\kappa = \frac{2B_0 - A_0 - C_0}{A_0 - C_0}$ . Соответствующие им значения главных моментов инерции в случае  $\text{CH}_2\text{CFCl}^{35}$  равны (в  $10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$ ):  $I_A = 78,554$ ,  $I_B = 164,457$ ,  $I_C = 243,328$  и в случае  $\text{CH}_2\text{CFCl}^{37}$ :  $I_A = 78,556$ ,  $I_B = 169,342$ ,  $I_C = 248,215$ . В табл. 160 приведено основанное на этих данных значение произведения главных моментов инерции  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ .

Манн, Аккуиста и Плайлер [2754] на основании экспериментальных значений структурных параметров молекул  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  и значений вращательных постоянных молекул  $\text{CH}_2\text{CFCl}^{35}$  и  $\text{CH}_2\text{CFCl}^{37}$ , найденных Брэггом, Мадисоном и Шербо [892], определили следующие значения структурных параметров  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ :  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,31$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,32$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,734$ ,  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,07 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{F} = 124^\circ 4'$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 123^\circ$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H} = 121^\circ$ .

Ультрафиолетовый спектр  $\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}$  не изучался.

<sup>1</sup> В 1961 г. были опубликованы результаты исследования микроволновых спектров двух изотопных модификаций *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$  [2134а]. Полученным в работе [2134а] значениям моментов инерции  $\text{CHCl}^{35}\text{CHF}$  и  $\text{CHCl}^{37}\text{CHF}$  соответствуют следующие значения структурных параметров:  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,333$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,726$ ,  $r_{\text{C}-\text{F}} = 1,348$ ,  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,079 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = 123^\circ,6$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H} = 123^\circ,2$ ,  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{F} = 121^\circ$ .

<sup>2</sup> В работе [3088] инфракрасный спектр  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  был получен в меньшей спектральной области, чем в работе [2754], а результаты измерений спектра оказались практически идентичными с полученными ранее в работе [2754]. Поэтому Нильсен и Олбрайт в работе [3088] ограничились лишь приведением значений основных частот молекулы  $\text{CH}_2\text{CFCl}$ , найденных ими по инфракрасному спектру. Различие между соответствующими значениями основных частот  $\text{CH}_2\text{CFCl}$  в работах [2754, 3088] для большей части частот равно  $1 \text{ см}^{-1}$  и лишь для  $\nu_{11}$  и  $\nu_2$  составляет 3 и 4  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

**C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>.** Инфракрасные спектры газообразных C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>DF<sub>3</sub> исследованы Манном, Аккуистой и Плайлером [2752] в области 200—5000 см<sup>-1</sup> при помощи призменного спектрометра со сменной оптикой. Других исследований колебательных спектров этих соединений не проводилось.

В работе [2752] на основании сравнения инфракрасных спектров C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>DF<sub>3</sub>, изучения формы контуров полос и сравнения предполагаемых значений основных частот молекул этих соединений с установленными ранее значениями основных частот молекул C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>DCl<sub>3</sub> дано отнесение полос в инфракрасных спектрах молекул C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>DF<sub>3</sub>. Рекомендованные в работе [2752] значения основных частот C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 160.

Структурные параметры C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> экспериментально не определялись. На основании результатов исследований молекулярного строения этилена и его фторзамещенных могут быть указаны следующие пределы возможных значений структурных параметров молекулы C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>:  $r_{C=C} = 1,30-1,34$ ,  $r_{C-F} = 1,30-1,35$ ,  $r_{C-H} = 1,07-1,10$  Å,  $\angle C-C-F = 120-128^\circ$ ,  $\angle C-C-H = 120-125^\circ$ . Поэтому в настоящем Справочнике принято  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{C-F} = 1,32 \pm 0,03$ ,  $r_{C-H} = 1,08 \pm 0,02$  Å,  $\angle C-C-F = 124 \pm 4^\circ$ ,  $\angle C-C-H = 122 \pm 3^\circ$  в согласии со значениями, принятыми в работе [2752] ( $r_{C=C} = 1,31$ ,  $r_{C-F} = 1,32$ ,  $r_{C-H} = 1,07$  Å,  $\angle C-C-F = 124^\circ$ ,  $\angle C-C-H = 122^\circ$ ). Определенным таким образом приближенным значениям структурных параметров соответствует приведенное в табл. 160 значение произведения главных моментов инерции молекулы C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>.

Ультрафиолетовый спектр C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> не изучался.

**C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl.** Спектры и молекулярное строение исследовались только для несимметричной формы дифторхлорэтилена CF<sub>2</sub>CHCl.

Нильсен, Лян и Смит [3092] исследовали инфракрасные спектры жидкого и газообразного CF<sub>2</sub>CHCl в областях 262—5000 и 455—5000 см<sup>-1</sup>, соответственно, и спектр комбинационного рассеяния жидкого CF<sub>2</sub>CHCl. Инфракрасные спектры получены на призменном спектрометре со сменной оптикой, а спектр комбинационного рассеяния — на трехпризменном спектрографе с линейной дисперсией 15 Å/мм при 4358 Å. На основании проведенного в работе [3092] анализа колебательных спектров CF<sub>2</sub>CHCl и сравнения вероятных значений основных частот этой молекулы с соответствующими значениями частот CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>, найденными ранее, Нильсен, Лян и Смит полностью интерпретировали колебательные спектры несимметричной дифторхлорэтилена. Основные на этой интерпретации значения основных частот CF<sub>2</sub>CHCl приведены в табл. 160. Приведенные в ней значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , . . . ,  $\nu_8$  и  $\nu_{10}$  определены по инфракрасному спектру газа, а значения частот  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$  — по спектру комбинационного рассеяния жидкости. Погрешность приведенных в табл. 160 значений частот CF<sub>2</sub>CHCl может быть оценена в  $\pm 3$  см<sup>-1</sup>.

Чисто вращательный спектр молекул CF<sub>2</sub>CHCl<sup>35</sup> и CF<sub>2</sub>CHCl<sup>37</sup> исследован Дженкинсом и Сагденом [2225] в области 0,63—0,84 см<sup>-1</sup>. Анализ спектров позволил определить следующие значения (в 10<sup>-6</sup> см<sup>-1</sup>) вращательных постоянных молекулы CF<sub>2</sub>CHCl<sup>35</sup>:  $A_0 = 357\ 260$ ,  $B_0 = 76\ 606$ ,  $C_0 = 63\ 050$  и молекулы CF<sub>2</sub>CHCl<sup>37</sup>:  $A_0 = 357\ 273$ ,  $B_0 = 74478$ ,  $C_0 = 61\ 596$  с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.

Приведенное в табл. 160 значение для произведения главных моментов инерции CF<sub>2</sub>CHCl основано на величинах вращательных постоянных, найденных Дженкинсом и Сагденом [2225] с учетом принятого в Справочнике соотношения изотопов Cl<sup>35</sup> и Cl<sup>37</sup> в природном хлоре.

Полученные в работе [2225] данные недостаточны для полного определения структуры молекулы CF<sub>2</sub>CHCl. Тем не менее Дженкинсом и Сагденом были проведены вычисления для выяснения особенностей структуры молекулы CF<sub>2</sub>CHCl с учетом известных данных о структуре молекулы C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и ее галогидозамещенных. Применение метода Крейтсмана [2471] позволило авторам работы [2225] определить лишь расстояние атома хлора от центра тяжести молекулы CF<sub>2</sub>CHCl и соотношение между значениями параметров  $r_{C-Cl}$  и  $\angle C-C-Cl$ , совместное с найденными значениями моментов инерции. В работе [2225] отмечается, что наиболее вероятное значение  $r_{C-Cl}$  равно 1,72 Å, ему соответствует  $\angle C-C-Cl = 118^\circ$ . Для параметров  $r_{C-H}$  и  $\angle C-C-H$  в работе [2225] приняты такие же значения, как и в молекуле C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:

$r_{C-H} = 1,07 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-H = 120^\circ$  (согласно [1646]). При этом условия Дженкинс и Сагден вычислили по моментам инерции  $CF_2CHCl$ <sup>35</sup> и  $CF_2CHCl$ <sup>37</sup> значения параметров  $r_{C-F}$  и  $\angle F-C-F$ , соответствующие принятым значениям  $r_{C=C} = 1,32$  и  $1,34 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>. Результаты исследований молекулярной структуры  $CH_2CCl_2$  [2631, 2093],  $C_2H_3Cl$  [2428],  $C_2H_3F$  [626, 2949],  $C_2H_4$  [1398, 664],  $CH_2CF_2$  [3227] дают основания предполагать, что длина связи  $C=C$  в молекуле  $CF_2CHCl$  заключена в пределах от  $1,32$  до  $1,34 \text{ \AA}$ , чему соответствуют, по расчетам Дженкинса и Сагдена, значения  $r_{C-F} \cong 1,35 \text{ \AA}$  и  $\angle F-C-F \cong 106^\circ$ . Таким образом, длина связи  $C-F$  в молекуле  $CF_2CHCl$  значительно больше, чем в молекулах  $CH_2CF_2$  и  $C_2F_4$  (см. стр. 567 и 563). Дженкинс и Сагден [2225] объясняют это ослаблением связей  $C-F$  за счет упрочнения связи  $C-Cl$ . Следует отметить, что найденное в работе [2225] значение  $r_{C-F} \cong 1,35 \text{ \AA}$  согласуется со значением длины связи  $C-F$  в молекуле  $C_2H_3F$  по данным, полученным в работах [626, 2949].

Ультрафиолетовый спектр  $C_2HF_2Cl$  не изучался.

**$C_2HFC_2$ .** Экспериментальные данные о частотах колебаний и структуре молекулы  $C_2HFC_2$  отсутствуют. В литературе отсутствуют также данные о расчете основных частот молекулы  $C_2HFC_2$  по силовым постоянным молекул других галоидозамещенных этилена и предположительные оценки структурных параметров.

В настоящем Справочнике принимается, что наиболее устойчивой изомерной формой фтордихлорэтилена является несимметричная форма  $CHFCCl_2$ , подобно тому как это имеет место для фторхлорэтилена и дифторхлорэтилена. На основании сведений, полученных Дженкинсом и Сагденом [2225] о структурных параметрах молекулы  $CF_2CHCl$ , а также принятых в настоящем Справочнике значений структурных параметров молекул  $C_2H_3F$  и  $C_2HCl_3$ , принимаются следующие значения структурных параметров молекулы  $CHFCCl_2$ :  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{C-F} = 1,34 \pm 0,02$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,01$ ,  $r_{C-H} = 1,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl = 122 \pm 2^\circ$ ,  $\angle C-C-F = 125 \pm 3^\circ$ ,  $\angle C-C-H = 120 \pm 2^\circ$ . Приведенное в табл. 160 значение произведения главных моментов инерции молекулы  $CHFCCl_2$  вычислено на основании принятых значений структурных параметров.

В отношении основных частот молекулы  $CHFCCl_2$  можно утверждать, что они должны иметь промежуточные значения между значениями соответствующих частот  $CF_2CHCl$  и  $C_2HCl_3$  (см. табл. 160). Однако при составлении настоящего Справочника основные частоты молекулы  $CHFCCl_2$  не вычислялись, так как было найдено, что колебательные составляющие термодинамических функций  $C_2HFC_2$  могут быть с достаточной точностью непосредственно определены по соответствующим значениям этих величин для других галоидозамещенных этилена (см. стр. 587).

**$C_2HCl_3$ .** Инфракрасный спектр газообразного трихлорэтилена исследовали Ву [4336] в области  $400-5000 \text{ см}^{-1}$  и Бернштейн [759] в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  при помощи призменных спектрометров малой дисперсии. Положения отдельных, наиболее интенсивных полос в инфракрасном спектре газообразного трихлорэтилена определялись в работах [3991, 4107]. Инфракрасный спектр жидкого трихлорэтилена в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  исследовал Бернштейн [759].

Спектр комбинационного рассеяния жидкого трихлорэтилена изучался рядом исследователей, результаты которых рассмотрены в монографиях Кольрауша [236] и Хиббена [2065]. Спектры комбинационного рассеяния растворов  $C_2HCl_3$  в  $CCl_4$  исследовались Алленом и Бернштейном [498]. Спектр комбинационного рассеяния газообразного трихлорэтилена не изучался. Колебательные спектры  $C_2DCl_3$  исследовались в работах [759, 498, 2132].

Правильная интерпретация колебательных спектров  $C_2HCl_3$  была дана Бернштейном в работе [759]. Дальнейшие исследования колебательных спектров  $C_2HCl_3$  [498, 2132] подтвердили интерпретацию Бернштейна [759] и позволили уточнить значения основных частот.

В настоящем Справочнике приняты значения основных частот молекулы  $C_2HCl_3$ , определенные Алленом и Бернштейном [498] на основании проведенного ими исследования

<sup>1</sup> Значению  $r_{C=C} = 1,32 \text{ \AA}$ , согласно этим расчетам, соответствуют  $r_{C-F} = 1,351 \pm 0,004 \text{ \AA}$  и  $\angle F-C-F = 105^\circ 36' \pm 1^\circ 40'$ , а значению  $r_{C=C} = 1,34 \text{ \AA}$  соответствуют  $r_{C-F} = 1,340 \pm 0,005 \text{ \AA}$  и  $\angle F-C-F = 106^\circ 50' \pm 1^\circ 20'$ .

спектров комбинационного рассеяния растворов  $C_2HCl_3$  в  $CCl_4$ . Принятые значения основных частот колебаний  $C_2HCl_3$  приведены в табл. 160. Погрешность определения последних оценивается в  $\pm 2\%$ . Различие основных частот молекулы  $C_2HCl_3$  в газе и в жидкости не превосходит этой величины.

Структурные параметры молекулы  $C_2HCl_3$  определяли Брокуэй, Бич и Паулинг [959] и Липском (см. [517]) на основании изучения дифракции электронов. Однако методика получения электронограмм и их расшифровки, применявшаяся этими исследователями, была недостаточно совершенной для определения точных значений структурных параметров  $C_2HCl_3$ . Брокуэй, Бич и Паулинг [959] на основании полученной ими электронограммы получили:  $r_{C-Cl} = 1,71 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl = 123 \pm 2^\circ$  в предположении, что  $r_{C=C} = 1,38 \text{ \AA}$ . Липском (см. [517]) нашел  $r_{C=C} = 1,36 \pm 0,04$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl$  (группа  $CCl_2$ ) =  $121,5 \pm 1^\circ$ ,  $\angle C-C-Cl$  (группа  $CHCl$ ) =  $124 \pm 2^\circ$ .

На основании результатов исследований молекулярной структуры этилена и его галоидозамещенных установлено, что у галоидозамещенных этилена длина связи  $C=C$  короче, чем в молекуле  $C_2H_4$ . Величина же длины связи  $C=C$  в молекуле  $C_2H_4$ , согласно наиболее точным результатам исследования ее строения [510, 664, 1398], равна  $1,335 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Минимальная длина связи  $C=C$  у галоидозамещенных этилена имеет место в случае молекулы  $C_2F_4$ , где она равна  $1,313 \pm 0,010 \text{ \AA}$ , согласно данным работы [2327]. На основании исследования микроволновых спектров  $CH_2CCl_2$  [3679] и  $CF_2CHCl$  [2225] длина связи  $C=C$  в случае  $CH_2CCl_2$  была определена равной  $1,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и в случае  $CF_2CHCl$  — заключенной в пределах от  $1,32$  до  $1,34 \text{ \AA}$ . Длина связи  $C-Cl$  у всех хлорзамещенных этилена равна  $1,72 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Длина связи  $C-H$  в молекулах  $C_2HCl_3$  и  $C_2HF_3$ , в пределах точности ее определения для  $C_2HF_3$  (см. стр. 577), может считаться идентичной. Угол между связями  $C=C$  и  $C-Cl$  в группе  $CCl_2$  на основании данных, полученных при электронографическом изучении структуры  $C_2HCl_3$  (см. [517]), а также данных, полученных для  $CH_2CCl_2$  [3679] и  $C_2Cl_4$  [517, 2328], равен  $122 \pm 2^\circ$ . Для аналогичного угла в группе  $CHCl$  принимается значение, равное  $125 \pm 3^\circ$  на основании данных, полученных Липскомом (см. [517]) для  $C_2HCl_3$  и Акишиным, Вилковым и Весниным [60] для  $C_2H_3Cl$ . Угол между связями  $C=C$  и  $C-H$  может считаться равным  $120 \pm 2^\circ$ . Таким образом, в настоящем Справочнике принимаются следующие значения структурных параметров молекулы  $C_2HCl_3$ :  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,01$ ,  $r_{C-H} = 1,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl$  (группа  $CCl_2$ ) =  $122 \pm 2^\circ$ ,  $\angle C-C-Cl$  (группа  $CHCl$ ) =  $125 \pm 3^\circ$ ,  $\angle C-C-H = 120 \pm 2^\circ$ .

Принятые значения структурных параметров  $C_2HCl_3$  использованы для вычисления произведения главных моментов инерции, значение которого приведено в табл. 160.

Ультрафиолетовый спектр  $C_2HCl_3$  исследовали Лачер, Хуммель, Бомфальк и Парк [2509].

$C_2F_3Cl$ . Инфракрасный колебательный спектр газообразного трифторхлорэтилена исследовали Смит с сотрудниками [3772]<sup>1</sup>, Манн, Аккуиста, Плайлер [2751] ( $185-4000 \text{ см}^{-1}$ ) и Плайлер<sup>2</sup> ( $110-220 \text{ см}^{-1}$ ) на призмных спектрометрах малой дисперсии. Спектр комбинационного рассеяния жидкого трифторхлорэтилена исследовали Смит с сотрудниками [3772] и Ролф и Вудурд [3474]. В работе [3772] был получен спектр комбинационного рассеяния жидкого трифторхлорэтилена при комнатной температуре (под давлением). При этом поляризационные измерения не проводились. Ролф и Вудурд [3474] получили спектр комбинационного рассеяния жидкого трифторхлорэтилена, охлажденного до  $-75^\circ \text{ C}$ , что позволило им провести поляризационные измерения и наблюдать ряд новых полос  $C_2F_3Cl$ . Спектр комбинационного рассеяния газообразного трифторхлорэтилена не исследовался.

Впервые интерпретация колебательных спектров  $C_2F_3Cl$  была предложена в работе [3772]. Однако после того как калориметрические исследования [3130, 1635] позволили определить  $S_{244,80}^\circ$  ( $C_2F_3Cl$ , газ), было обнаружено весьма значительное расхождение между экспериментальными и расчетными значениями этой величины, приписанное ошибкам в отнесении основных частот молекулы  $C_2F_3Cl$ , предложенном в работе [3772]. Для устранения этой неувязки Манн, Аккуиста и Плайлер [2751] исследовали инфракрасный спектр  $C_2F_3Cl$

<sup>1</sup> Результаты, полученные в работе [3772], приводятся в работах [2751, 3474].

<sup>2</sup> Результаты исследования инфракрасного спектра  $C_2F_3Cl$  в области  $110-220 \text{ см}^{-1}$  сообщаются в работе [2758].

в значительно более широкой области, чем в работе [3772], и заново интерпретировали колебательные спектры этого соединения. Манн, Аккуиста и Плайлер [2751] внесли существенные изменения в отнесение основных частот молекулы, предложенное ранее в работе [3772]. Однако предложенная в работе [2751] новая интерпретация колебательных спектров  $C_2F_3Cl$  также не могла считаться вполне надежной. В ней использовались неполные данные о спектре комбинационного рассеяния, полученные в работе [3772], а частота крутильного колебания  $\nu_{12}$  была определена не по спектральным данным, а вычислена по найденному в результате калориметрических измерений значению  $S_{244,8}^\circ$  ( $C_2F_3Cl$ , газ) и принятым в работе [2751] значениям остальных частот и структурных параметров молекулы  $C_2F_3Cl$ . Выполненное Ролфом и Вудурдом [3474] исследование спектра комбинационного рассеяния поставило под сомнение правильность отнесения в работе [2751] частот  $\nu_9$  и  $\nu_{12}$ , подтвердив в то же время правильность отнесения остальных частот. Действительные значения частот  $\nu_9$  и  $\nu_{12}$ , равные соответственно 188 и 169  $cm^{-1}$ , были установлены Плайлером (см. [2758]), исследовавшим инфракрасный колебательный спектр  $C_2F_3Cl$  в области 110—220  $cm^{-1}$ . Исправленное соответствующим образом отнесение основных частот  $C_2F_3Cl$ , предложенное в работе [2751], было подтверждено теоретическими расчетами [2758].

В настоящем Справочнике для молекулы  $C_2F_3Cl$  приняты значения основных частот, рекомендованные в работе [2758], которые приводятся в табл. 160. Погрешность принятых значений основных частот  $C_2F_3Cl$  оценивается в  $\pm 2 cm^{-1}$ .

Структурные параметры молекулы  $C_2F_3Cl$  впервые были определены Акишиным, Вилковым и Весниным [60] на основании выполненного ими электронографического исследования. Применяя визуальные методы расшифровки электронограмм, авторы работы [60] нашли  $r_{C-F} = 1,32 \pm 0,01$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-C-F = 114 \pm 2^\circ$ ,  $\angle C-C-F$  (группа  $CF_2$ ) =  $123 \pm 1^\circ$ ,  $\angle C-C-Cl = 127 \pm 1^\circ,5$  в предположении, что  $r_{C=C} = 1,31 \text{ \AA}$  и  $\angle Cl-C-F = 114^\circ$ .

Определенные в работе [60] значения структурных параметров молекулы  $C_2F_3Cl$  использованы в настоящем Справочнике для вычисления произведения главных моментов инерции  $C_2F_3Cl$ , значение которого приведено в табл. 160.

Ультрафиолетовый спектр  $C_2F_3Cl$  исследован Лачером, Хуммелем, Бомфальком и Парком [2509].

$C_2FCl_3$ . Инфракрасные спектры газообразного фтортрихлорэтилена исследовали Манн и Плайлер [2760] (200—5000  $cm^{-1}$ ) и Нильсен, Галликсон и Вуллетт [3091] (450—5000  $cm^{-1}$ ) на призмных спектрометрах со сменной оптикой. В работах [2760, 3091] был также получен спектр комбинационного рассеяния жидкого фтортрихлорэтилена. В работе [3091] он был получен на приборе с большей дисперсией.

Манн и Плайлер [2760] интерпретировали полученные ими колебательные спектры  $C_2FCl_3$  на основании вычисленных ими значений основных частот молекулы  $C_2FCl_3$ <sup>1</sup>. Исследование колебательных спектров  $C_2FCl_3$ , проведенное Нильсеном, Галликсоном и Вуллеттом [3091], подтвердило интерпретацию этих спектров, данную Манном и Плайлером.

Значения основных частот молекулы  $C_2FCl_3$ , определенные Манном и Плайлером в работе [2760], приведены в табл. 160. За исключением  $\nu_5$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_{12}$ , значения всех основных частот молекулы  $C_2FCl_3$  определены по инфракрасному спектру газообразного фтортрихлорэтилена. Приведенные в табл. 160 значения частот  $\nu_5$  и  $\nu_9$  определены по спектру комбинационного рассеяния жидкого фтортрихлорэтилена. Частоту крутильного колебания  $\nu_{12}$  Манн и Плайлер [2760] определили равной 130  $cm^{-1}$  на основании расчетов Манна [2758] ( $\nu_{12}^{расч} = 129 cm^{-1}$ ) и наблюдавшихся авторами работы [2760] в спектре комбинационного рассеяния  $C_2FCl_3$  двух слабых линий при 123 и 144  $cm^{-1}$ . Погрешность принятых в табл. 160 значений основных частот  $C_2FCl_3$  оценивается в  $\pm 3 cm^{-1}$ .

Экспериментальные значения структурных параметров молекулы  $C_2FCl_3$  не определялись. Манн и Плайлер в работе [2760] предложили следующие значения этих величин:  $r_{C=C} = 1,31$ ,  $r_{C-F} = 1,31$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-F = \angle C-C-Cl = 123^\circ$ , руководствуясь данными о структуре молекул  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$ , полученными в работах [2327, 2328].

<sup>1</sup> Расчет проводился по силовым постоянным молекул  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$ .

В настоящем Справочнике структурные параметры  $C_2FCl_3$ , предполагаются равными  $r_{C=C} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{C-F} = 1,32 \pm 0,02$ ,  $r_{C-Cl} = 1,72 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-C-Cl$  (группа  $CCl_2$ ) =  $123 \pm 3^\circ$ ,  $\angle C-C-Cl$  (группа  $CFCl$ ) =  $125 \pm 3^\circ$ ,  $\angle F-C-Cl = 114 \pm 3^\circ$  — на основании сравнения принятых значений структурных параметров молекул  $C_2F_4$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2F_2Cl_2$  и  $C_2Cl_4$  (см. стр. 563, 580, 571, 564). Указанные значения структурных параметров  $C_2FCl_3$  использованы для вычисления произведения главных моментов инерции (см. табл. 160).

Ультрафиолетовый спектр  $C_2FCl_3$  исследовали Лачер, Хуммель, Бомфальк и Парк [2509].

## Раздел 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции газообразного этилена и 14 его фторхлорзамещенных, вычисленные в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор в интервале температур  $293,15-6000^\circ \text{ K}$ , приводятся во втором томе Справочника (см. том II, табл. 213, 216, 218—230). Вычисления проводились по молекулярным постоянным этих соединений, приведенным в табл. 157—160, без учета влияния межмолекулярного взаимодействия (для идеальных газов).

В табл. 419 (II) приведены значения вириальных коэффициентов и их производных для  $C_2H_4$ , с помощью которых могут быть учтены поправки на неидеальность.

Опубликованные в литературе данные по термодинамическим функциям этилена и его галоидозамещенных вычислены в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Поэтому при сравнении термодинамических функций этих соединений, вычисленных для настоящего издания Справочника со значениями, опубликованными в литературе, применявшаяся методика расчета не оговаривается.

### § 74. ЭТИЛЕН И ЕГО ФТОР-ХЛОРАЗМЕЩЕННЫЕ ТИПА $C_2X_4$

Термодинамические функции газообразных  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$ , приведенные в табл. 213, 216, 221 II тома Справочника, вычислены без учета влияния межмолекулярных взаимодействий по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 157. Исползованные в расчетах значения постоянных  $\theta_n$ ,  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  приведены в табл. 162.

Таблица 162

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_2Cl_4$

| Вещество  | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ | $\theta_8$ | $\theta_9$ | $\theta_{10}$ | $\theta_{11}$ | $\theta_{12}$ | $C'_\Phi$     | $C'_S$  |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------|
|           | град       |            |            |            |            |            |            |            |            |               |               |               | кал/моль·град |         |
| $C_2H_4$  | 4354,4     | 2334,6     | 1931,1     | 1478       | 4463,8     | 1778       | 1365,7     | 1357       | 4468,2     | 1165,9        | 4301,3        | 2076,9        | -1,4239       | 6,5252  |
| $C_2F_4$  | 1119       | 2693       | 567        | 273        | 1928       | 793        | 584        | 731        | 1924       | 314           | 1706          | 803           | 10,2922       | 18,2413 |
| $C_2Cl_4$ | 643        | 2260       | 338        | 158        | 1439       | 499        | 414        | 737        | 1306       | 253           | 1118          | 446           | 14,8283       | 22,7774 |

Погрешности значений термодинамических функций  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$ , приведенных в табл. 213 (II), 216 (II), 221 (II), обусловлены в основном неточностью принятых значений молекулярных постоянных и неучетом ангармоничности колебаний молекул. Первая причина является главной при  $T \leq 1000^\circ \text{ K}$ , вторая — при более высоких температурах. Погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$  для  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$  оцениваются в  $\pm 0,02, \pm 0,56$  и  $\pm 0,87 \text{ кал/моль·град}$ , соответственно, погрешности значений  $\Phi_{3000}^*$  — в  $\pm 1,6, \pm 3,7$  и  $\pm 4,6 \text{ кал/моль·град}$ , соответственно.

Ниже рассматриваются проводившиеся ранее вычисления термодинамических функций  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$  и  $C_2Cl_4$  и проводится сравнение результатов этих расчетов с результатами расчетов, выполненных при подготовке настоящего издания Справочника.

$C_2H_4$ . Термодинамические функции газообразного этилена вычислялись многими исследователями. Сводка данных о проведенных расчетах приведена в табл. 163. В этой таблице указаны также справочники и монографии, в которых приводятся термодинамические функции  $C_2H_4$ , вычисленные в соответствующих работах.

Ранние расчеты термодинамических функций этилена [2331, 430, 3783] основывались на оцененных значениях структурных параметров молекулы  $C_2H_4$  и предложенном Мекке [2830] отнесении основных частот (см. табл. 156). Частота крутильного колебания молекулы  $C_2H_4$  в этих расчетах оценивалась на основании калориметрических измерений теплоемкости этилена.

В работе Касселя [2331] термодинамические функции  $C_2H_4$  были вычислены в двух вариантах, соответствующих двум предположениям о величине частоты крутильного колебания:  $\nu_4 = 0$  и  $950 \text{ см}^{-1}$ . Структурные параметры были оценены равными:  $r_{C=C} = 1,18, r_{C-H} = 1,08 \text{ \AA}, \angle H-C-H = 109^\circ 28'$ , чему соответствует  $I_A I_B I_C = 3,423 \cdot 10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ . В расчетах Фроста [430] значения основных частот молекулы  $C_2H_4$ , рекомендованные Мекке [2830], не округлялись, как в работе [2331], а для частоты крутильного колебания  $\nu_4$  принято значение, равное  $950 \text{ см}^{-1}$ , вычисленное на основании экспериментальных данных по теплоемкости этилена [432]. Для моментов инерции  $C_2H_4$  в расчетах Фроста были приняты ошибочные значения, найденные в одном из ранних спектроскопических исследований, которым соответствует  $I_A I_B I_C = 3,187 \cdot 10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$  (ср. табл. 157). Значения термодинамических функций  $C_2H_4$ , вычисленные в работах [2331, 430], могут быть сравнены со значениями соответствующих величин, приведенными в табл. 213 (II), лишь после вычитания

Таблица 163

Сводка данных о расчетах термодинамических функций газообразного этилена

| Авторы                                     | Год опубликования | Термодинамические функции   | Справочники и монографии     |
|--|-------------------|---|------------------------------|
| Кассель [2331] <sup>a</sup> . . . . .      | 1933              | $S_{298,16}^\circ$ и $\Phi_T^*$ для $T = 300 - 3000^\circ \text{ K}$                            | [426]                        |
| Фрост [430] <sup>a</sup> . . . . .         | 1934              | $S_{300}^\circ$ и $C_p^\circ, \Phi_T^*$ для $T = 300 - 1000^\circ \text{ K}$                    | [426]                        |
| Смит и Вон [3783] . . . . .                | 1935              | $S_T^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ$ для $T = 298 - 973^\circ \text{ K}$                          | —                            |
| Питцер [3253] . . . . .                    | 1937              | $S_{298,16}^\circ$ и $\Delta G^\circ f_T / T$ для $T = 300 - 1500^\circ \text{ K}$              | —                            |
| Юсти [2312] . . . . .                      | 1938              | $C_p^\circ$ и $S_T^\circ - S_{273,16}^\circ$ для $T = 273,16 - 1273,16^\circ \text{ K}$         | —                            |
| Гуггенгейм [1877] . . . . .                | 1941              | $\Phi_T^*$ для $T = 355 - 973^\circ \text{ K}$  | —                            |
| Томпсон [3971] <sup>a</sup> . . . . .      | 1941              | $\Phi_T^*, S_T^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ, C_p^\circ$ для $T = 291,16 - 1500^\circ \text{ K}$ | [426]                        |
| Килпатрик и Питцер [2399]                  | 1946              | $\Phi_T^*, S_T^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ, C_p^\circ$ для $T = 298,16 - 1500^\circ \text{ K}$ | [4384, 3680, 3426, 427, 119] |
| Первое издание Справочника [420] . . . . . | 1956              | $\Phi_T^*, S_T^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ, I_T^\circ$ для $T = 293,16 - 6000^\circ \text{ K}$ | —                            |
| Крёпелин и др. [2489] . . . . .            | 1958              | $\Phi_T^*$ для $T = 1000 - 6000^\circ \text{ K}$  | —                            |

<sup>a</sup> Термодинамические функции  $C_2H_4$  вычислялись с учетом составляющей ядерных спинов  $4R \ln 2$ .

из них составляющей ядерных спинов  $4R \ln 2$ . При этом различие значений  $\Phi_{1000}^*$ , приведенных в табл. 213 (II) и в работах [2331, 430], составляет 0,40 и 0,50  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  соответственно. Эти расхождения обусловлены преимущественно различием принятых в расчетах значений произведения главных моментов инерции молекулы  $C_2H_4$ .

Питцер [3253], Юсти [2312] и Гуггенхейм [1877] для расчета термодинамических функций  $C_2H_4$  использовали рекомендованные в работе Боннера [864] значения основных частот молекулы этилена (см. табл. 156). В расчетах Питцера [3253] для моментов инерции принимались значения, найденные Баджером [597], которым соответствует значение  $I_A I_B I_C = 5,20 \cdot 10^{-117} (г \cdot см^2)^3$  (ср. табл. 157). Вследствие меньшего различия принятых в расчетах значений молекулярных постоянных расхождение между значениями термодинамических функций  $C_2H_4$ , приведенными в табл. 213 (II) и в работах [3253, 2312, 1877], меньше, чем между значениями, принятыми в настоящем Справочнике и в более ранних работах [2331, 430, 3783].

Расчеты Томпсона [3971] основывались на отнесении основных частот колебаний молекулы  $C_2H_4$ , рекомендованном Конном и Сезерлендом [1160] (см. табл. 156). При этом для частоты крутильного колебания  $\nu_4$  было принято значение, равное  $820 см^{-1}$ , основанное на результатах экспериментальных измерений теплоемкости газообразного этилена и его энтропии при  $298^\circ K$  (см. ниже). Произведение главных моментов инерции  $C_2H_4$  в расчетах [3971] принималось равным  $5,22 \cdot 10^{-117} (г \cdot см^2)^3$  на основании результатов анализа вращательной структуры ряда полос в инфракрасном спектре, полученных в работах [3968, 3790]. Если исключить из значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , вычисленных Томпсоном [3971], составляющую ядерных спинов ( $4R \ln 2$ ), то значения этих величин станут весьма близкими к значениям, приведенным в табл. 213 (II). Различие значений  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{1000}^*$  составляет соответственно 0,02 и 0,16 *кал/моль · град* преимущественно за счет различия принятых значений частот  $\nu_4$  и  $\nu_6$ .

Расчеты Килпатрика и Питцера [2399] основаны на молекулярных постоянных  $C_2H_4$ , рекомендованных Гэллоуи и Баркером [1646] (см. сгр. 562 и табл. 156). Полученные в работе [2399] значения термодинамических функций  $C_2H_4$  близки к значениям, приведенным в табл. 213 (II). Различия в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{1000}^*$  составляют соответственно 0,01 и 0,12 *кал/моль · град* преимущественно за счет различия принятых значений частот  $\nu_4$  и  $\nu_6$ . Термодинамические функции  $C_2H_4$ , вычисленные Килпатриком и Питцером [2399], приведены во многих справочниках и монографиях (см. табл. 163)<sup>1</sup>. Крёпелин с сотрудниками [2489] продолжил расчеты Килпатрика и Питцера для  $\Phi_T^*$  до  $6000^\circ K$ , используя те же значения молекулярных постоянных  $C_2H_4$ , что и в работе [2399].

Значения термодинамических функций этилена, приведенные в первом и в настоящем изданиях Справочника, отличаются незначительно, так как различия в принятых значениях молекулярных постоянных  $C_2H_4$  невелики. Различия в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T = 298,15$  и  $6000^\circ K$  составляют 0,005 и 0,003 *кал/моль · град* соответственно.

Следует заметить, что для этилена может быть приближенно учтено влияние центробежного растяжения молекул  $C_2H_4$  на величины термодинамических функций, так как Вильсоном [4287] для  $C_2H_4$  была вычислена постоянная  $\rho_1 = 0,79 \cdot 10^{-5} град^{-1}$ . Однако значительно большее влияние имеет учет ангармоничности колебаний.

Теплоемкость газообразного этилена измерялась рядом исследователей в интервале температур  $150—460^\circ K$ . Результаты измерений, выполненных до 1935 г., приведены в справочнике [426]. В последующие годы измерения теплоемкости были проведены Бурчином, Истером и Йостом [1019] при  $T = 270,7; 300,0$  и  $320,7^\circ K$  с точностью  $\pm 0,5\%$ . Результаты экспериментальных измерений теплоемкости этилена согласуются со значениями теплоемкости, вычисленными по молекулярным постоянным  $C_2H_4$ , принятым в настоящем Справочнике.

Иган и Кемп [1466] измерили теплоемкость этилена от  $16,00$  до  $169,40^\circ K$ , а также провели калориметрические измерения теплот плавления и испарения. На основании результатов проведенных измерений Иган и Кемп вычислили  $S_{169,40}^0(C_2H_4, газ) = 47,36 \pm 0,10$  *кал/моль · град*. Значение этой величины, вычисленное по принятым в настоящем Справочнике молекулярным постоянным  $C_2H_4$ , равно  $47,354$  *кал/моль · град*.

$C_2F_4$ . Термодинамические функции газообразного тетрафторэтилена вычислялись Манном, Аккуистой, Плайлером [2753] ( $T = 197,53—1500^\circ K$ ) и при подготовке первого издания настоящего Справочника ( $T = 293,16—6000^\circ K$ ). В этих расчетах использовались те же зна-

<sup>1</sup> Таблицы термодинамических свойств этилена, приведенные в справочнике [137], основаны на расчетах Килпатрика и Питцера [2399].

чения основных частот и структурных параметров молекулы  $C_2F_4$ , что и в настоящем издании Справочника. Различия между соответствующими значениями термодинамических функций  $C_2F_4$ , приведенными в работе [2753], в первом и в настоящем изданиях Справочника [см. табл. 216 (II)], несущественны. Они обусловлены некоторым различием принятых в расчетах значений физических постоянных и значений произведения главных моментов инерции молекулы  $C_2F_4$ .

Фурукава, Мак-Коски и Рейли [1634] провели весьма тщательные калориметрические измерения теплоемкости ( $T=16-210^\circ K$ ), теплоты плавления и теплоты испарения тетрафторэтилена, а также давления паров  $C_2F_4$ . По этим данным авторы работы [1634] вычислили  $S_{197,53}^\circ(C_2F_4, \text{газ}) = 64,55 \pm 0,09 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Вычисленное на основе принятых в настоящем Справочнике молекулярных постоянных  $C_2F_4$  значение  $S_{197,53}^\circ$  равно  $64,53 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

$C_2Cl_4$ . Термодинамические функции газообразного тетрахлорэтилена вычислялись Торкингтоном [4003], Манном, Аккуистой и Плайлером [2753] и Манном, Милом и Плайлером [2759] в интервале температур  $298,15-1500^\circ K$ .

Расчеты Торкингтона [4003] ошибочны, так как основывались на неправильном отнесении основных частот молекулы  $C_2Cl_4$  и оцененных значениях структурных параметров.

В основу расчетов Манна, Аккуисты и Плайлера [2753] были положены предложенное этими авторами отнесение основных частот молекулы  $C_2Cl_4$  и определенные электронографически И. Карле и Ж. Карле [2328] значения структурных параметров, которым соответствует значение  $I_A I_B I_C = 316 \cdot 10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$  (ср. табл. 157). Значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенные в работе [2753], больше соответствующих значений этих величин в табл. 221 (II) примерно на  $0,5$  и  $0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , вследствие того, что в расчетах [2753] принимались более низкие значения частот  $\nu_7$  и  $\nu_{12}$ .

В работе Манна, Мила и Плайлера [2759] были приняты те же значения основных частот молекулы  $C_2Cl_4$ , что и в настоящем Справочнике, и значения структурных параметров — по данным [2328]. Различие между соответствующими значениями термодинамических функций  $C_2Cl_4$ , приведенными в работе [2759] и в табл. 221 (II), обусловлено разницей в принятых значениях структурных параметров молекулы  $C_2Cl_4$ , а также физических постоянных. Для  $\Phi_T^*$  оно составляет  $0,014 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $298,15^\circ K$  и  $0,007 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $1500^\circ K$ .

Термодинамические функции газообразного тетрахлорэтилена при подготовке первого издания Справочника не вычислялись.

#### § 75. ФТОР- И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛЕНА ТИПА $C_2X_2Y_2$

Термодинамические функции газообразных дифторэтилена, дихлорэтилена и дифтордихлорэтилена, приведенные в табл. 219, 223, 226 II тома Справочника, вычислены без учета влияния межмолекулярных взаимодействий по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор на основании молекулярных постоянных  $CH_2CF_2$ , *цис*- $C_2H_2Cl_2$  и *транс*- $C_2F_2Cl_2$ , приведенных в табл. 159. Этот выбор определился тем, что из изомеров  $C_2H_2F_2$  экспериментальные значения молекулярных

Таблица 164

Значения  $S_T^\circ$  (в  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ ) для изомеров  $C_2H_2Cl_2$  и  $C_2F_2Cl_2$

| $T^\circ, K$ | $C_2H_2Cl_2$   |             |               | $C_2F_2Cl_2$   |             |               |
|--------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|---------------|
|              | <i>несимм.</i> | <i>цис-</i> | <i>транс-</i> | <i>несимм.</i> | <i>цис-</i> | <i>транс-</i> |
| 298,15       | 68,8545        | 69,190      | 69,250        | 78,453         | 77,863      | 77,974        |
| 1000         | 94,842         | 94,846      | 95,036        | 109,186        | 108,974     | 109,074       |
| 2000         | 114,423        | 114,405     | 114,598       | 130,286        | 130,082     | 130,180       |
| 4000         | 135,670        | 135,649     | 135,842       | 152,073        | 151,869     | 151,968       |
| 6000         | 148,404        | 148,383     | 148,576       | 164,918        | 164,713     | 164,813       |

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  
газообразных  $C_2H_2F_2$ ,  $C_2H_2Cl_2$ , и  $C_2F_2Cl_2$ .

| Вещество            | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ | $\theta_8$ | $\theta_9$ | $\theta_{10}$ | $\theta_{11}$ | $\theta_{12}$ | $C'_\Phi$     | $C'_S$  |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------|
|                     | град       |            |            |            |            |            |            |            |            |               |               |               | кал/моль·град |         |
| несим. $C_2H_2F_2$  | 4403       | 2486       | 1986       | 1332       | 791        | 4465       | 1873       | 1374       | 630        | 1155          | 879           | 1027          | 7,5495        | 15,4986 |
| цис- $C_2H_2Cl_2$   | 249        | 584        | 822        | 1023       | 1220       | 1696       | 1862       | 2283       | 1260       | 1003          | 4420          | 4427          | 11,0950       | 19,0441 |
| транс- $C_2F_2Cl_2$ | 2456       | 1706       | 909        | 611        | 414        | 479        | 201        | 761        | 1712       | 1283          | 613           | 252           | 14,1446       | 22,0937 |

постоянных известны только для несимметричного изомера. Что касается  $C_2H_2Cl_2$  и  $C_2F_2Cl_2$ , то для них расчет термодинамических функций проводился на основании молекулярных постоянных *цис*-  $C_2H_2Cl_2$  и *транс*-  $C_2F_2Cl_2$ , ввиду того что значения термодинамических функций этих изомеров являются промежуточными между значениями соответствующих функций двух других изомеров (по крайней мере при  $T < 1500^\circ K$ ), как это следует из табл. 164.

Основанные на соответствующих данных табл. 159 значения постоянных в формулах для расчета термодинамических функций  $C_2H_2F_2$ ,  $C_2H_2Cl_2$  и  $C_2F_2Cl_2$  приведены в табл. 165.

Погрешности в значениях термодинамических функций  $C_2H_2F_2$ ,  $C_2H_2Cl_2$ ,  $C_2F_2Cl_2$ , приведенных в табл. 219 (II), 223 (II) и 226 (II), обусловлены неточностью значений исходных молекулярных постоянных и приближенным характером принятой методики расчета (неучет ангармоничности колебаний и прочее). Суммарные погрешности в значениях  $\Phi_{298,16}^*$  для  $C_2H_2F_2$ ,  $C_2H_2Cl_2$  и  $C_2F_2Cl_2$  оцениваются, соответственно, в 0,1; 0,25 и 0,6 кал/моль·град и в значениях  $\Phi_{3000}^*$  — в 2,5; 3 и 4 кал/моль·град.

Термодинамические свойства  $C_2H_2F_2$ ,  $C_2H_2Cl_2$  и  $C_2F_2Cl_2$  в первом издании Справочника не рассматривались. Ниже приводятся сведения о других расчетах термодинамических функций этих газов.

$C_2H_2F_2$ . Мирс, Стал и др. [2826] вычисляли значения  $H_T^\circ - H_0^\circ$  газообразного дифторэтилена (несимметричного) для  $T = 233,15 - 298,15^\circ K$ . В работе [2826] приведены значения  $(H_T^\circ - H_0^\circ) - (H_{233,15}^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_{233,15}^\circ$ . В расчетах [2826] были использованы основные частоты молекулы  $CH_2CF_2$ , определенные Смитом и др. [3773] по колебательным спектрам газообразного дифторэтилена (см. стр. 567).

$C_2H_2Cl_2$ . Термодинамические функции изомеров газообразного дихлорэтилена по соответствующим молекулярным постоянным вычисляли Годнев и Филатова [160] ( $\Phi_T^*$  при  $T = 298,1 - 1500^\circ K$  для *цис*- и *транс*-  $C_2H_2Cl_2$ ), Татевский и Фрост [415] ( $S_{298,1}^\circ$  для всех трех изомеров), Питцер и Холленберг [3260] (при  $T = 200 - 1500^\circ$  для *цис*- и *транс*-  $C_2H_2Cl_2$ ) и Хилденбранд с сотрудниками [2072] (при  $T = 298,15 - 1500^\circ K$  для  $CH_2CCl_2$ ).

Термодинамические функции *цис*-  $C_2H_2Cl_2$  вычислены Годневым и Филатовой [160] на основании устаревших данных для основных частот молекулы *цис*-  $C_2H_2Cl_2$  [4339] и для ее структурных параметров [959]. Это в основном и обусловило различие значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в работе [160] и в табл. 223 (II), составляющее 0,1 кал/моль·град при  $T = 298,15^\circ K$  и 0,5 кал/моль·град при  $T = 1500^\circ K$ . В расчетах Питцера и Холленберга [3260] были приняты те же значения основных частот *цис*-  $C_2H_2Cl_2$ , что и в настоящем Справочнике. Ввиду этого различия соответствующих значений термодинамических функций *цис*-  $C_2H_2Cl_2$ , приведенных в работе [3260] и в табл. 223 (II), невелики, хотя в расчетах [3260] также использовались устаревшие значения структурных параметров, найденные в раннем электронографическом исследовании [959]. Различие соответствующих значений  $\Phi_T^*$  равно примерно 0,05 кал/моль·град. Вычисленные Татевским и Фростом [415] значения  $S_{298,1}^\circ$  для всех трех изомеров  $C_2H_2Cl_2$  также основаны на устаревших значениях молекулярных постоянных. Вследствие этого найденные в работе [415] значения

$S_{298,1}^{\circ}$  изомеров  $C_2H_2Cl_2$  ниже соответствующих значений этих величин, приведенных в табл. 223 (II) (для *цис*- $C_2H_2Cl_2$ ), в работе [3260] (для *цис*- и *транс*- $C_2H_2Cl_2$ ) и работе [2072] (для  $CH_2CCl_2$ ) от 0,5 до 1 кал/моль·град.

Хилденбранд с сотрудниками [2072] измерили теплоемкость твердого и жидкого несимметричного дихлорэтилена от 13 до 290° К, а также теплоты плавления, испарения и давления паров. На основании этих данных в работе [2072] было вычислено значение  $S_{298,15}^{\circ}(CH_2CCl_2, \text{газ}) = 69,04 \pm 0,20$  кал/моль·град в согласии со значением этой величины, вычисленной по молекулярным постоянным.

$C_2F_2Cl_2$ . Термодинамические функции газообразного *транс*-дифтордихлорэтилена вычислялись Манном и Плайлером [2761] от 200 до 1500° К на основании тех же значений молекулярных постоянных *транс*- $C_2F_2Cl_2$ , что и принятые в настоящем Справочнике. Результаты соответствующих расчетов находятся в согласии между собой.

Термодинамические функции прочих изомерных форм дифтордихлорэтилена не вычислялись.

### § 76. ФТОР- И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛЕНА ТИПОВ $C_2X_3Y$ И $C_2X_2YZ$

Термодинамические функции фтор- и хлорзамещенных этилена типов  $C_2X_3Y$  и  $C_2X_2YZ$ , вычисленные по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор-жесткий ротатор на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 160, приведены в табл. 218, 220, 222, 224, 225, 227, 228, 229, 230 II тома Справочника. В табл. 166 приведены значения постоянных в соответствующих расчетных формулах.

Таблица 166

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных фтор — и хлорзамещенных этилена типов  $C_2X_3Y$  и  $C_2X_2YZ$

| Вещество    | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ | $\theta_8$ | $\theta_9$ | $\theta_{10}$ | $\theta_{11}$ | $\theta_{12}$ | $C'_F$        | $C'_S$  |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------|
|             | град       |            |            |            |            |            |            |            |            |               |               |               | кал/моль·град |         |
| $C_2H_3F$   | 2380       | 4431       | 4482       | 4532       | 1879       | 1986       | 1335       | 1663       | 695        | 1340,0        | 1242          | 1024          | 5,6439        | 13,5930 |
| $C_2H_3Cl$  | 2316       | 4360       | 4431       | 4503       | 1042       | 1971       | 568        | 1842       | 1482       | 1356,1        | 1290,3        | 892           | 7,7709        | 15,7200 |
| $C_2H_2FCl$ | 2383       | 4339       | 4416       | 1990       | 1706       | 1363       | 1006       | 622        | 534        | 1203          | 873           | 741           | 10,7962       | 18,7453 |
| $C_2HF_3$   | 2573       | 4532       | 1960       | 1819       | 1337       | 1685       | 698        | 896        | 334        | 1079          | 799           | 439           | 11,3327       | 19,2818 |
| $C_2HF_2Cl$ | 2511       | 4503       | 1918       | 1725       | 1216       | 1396       | 623        | 833        | 289        | 1081          | 823           | 350           | 12,7860       | 20,7351 |
| $C_2HFCl_2$ | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —             | —             | —             | 14,3954       | 22,3445 |
| $C_2HCl_3$  | 2286       | 4431       | 1787       | 1341       | 1209       | 904        | 394        | 548        | 247        | 1122          | 647           | 304           | 15,6084       | 23,5575 |
| $C_2F_3Cl$  | 2578       | 1922       | 1748       | 1522       | 991        | 744        | 486        | 666        | 270        | 774           | 531           | 239           | 14,3901       | 22,3392 |
| $C_2FCl_3$  | 2367       | 1699       | 1422       | 1233       | 748        | 586        | 360        | 515        | 250        | 773           | 450           | 187           | 16,6513       | 24,6004 |

Погрешности в значениях термодинамических функций рассматриваемых соединений обусловлены неточностью принятых значений молекулярных постоянных и приближенным характером методики расчета. Суммарная погрешность значений  $\Phi_{298,15}^*$  составляет от 0,1 кал/моль·град (для  $C_2H_3F$ ,  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2H_2FCl$ ,  $C_2HF_3$ ,  $C_2HF_2Cl$ ) до 0,5—0,7 кал/моль·град (для  $C_2HCl_3$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2FCl_3$ ,  $C_2HFCl_2$ ). Суммарная погрешность значений  $\Phi_{3000}^*$  изменяется от 2—2,5 кал/моль·град (для  $C_2H_3F$ ,  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2H_2FCl$ ,  $C_2HF_3$ ,  $C_2HF_2Cl$ ) до 4—5 кал/моль·град (для  $C_2HCl_3$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2FCl_3$ ,  $C_2HFCl_2$ ).

Термодинамические свойства фтор- и хлорзамещенных этилена типов  $C_2X_3Y$  и  $C_2X_2YZ$  в первом издании Справочника не рассматривались. Ниже приводятся сведения о ранее производившихся вычислениях термодинамических функций этих газов.

$C_2H_3F$ . Термодинамические функции газообразного фторэтилена ранее не вычислялись.

**C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl.** Термодинамические функции газообразного хлорэтилена вычислили Годнев и Филатова [160] ( $\Phi_T^*$  для  $T = 298,1—1500^\circ \text{K}$ ), Татевский и Фрост [415] ( $S_{298,1}^\circ$ ), Ричардс [3432] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$ ,  $C_p^\circ$  для  $T = 291,16—1500^\circ \text{K}$ ) и Галликсон и Нильсены [1885], ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$ ,  $C_p^\circ$  для  $T = 273,16—500^\circ \text{K}$ ). Различия между соответствующими значениями  $\Phi_T^*$ , приведенными в указанных работах и в табл. 222 (II), не превосходят  $0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и обусловлены разницей в принятых значениях молекулярных и физических постоянных.

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>FCl, C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>.** Термодинамические функции газообразных фторхлорэтилена (несимметричного) и трифторэтилена для интервала  $T = 200—1500^\circ \text{K}$  вычисляли Манн, Аккуиста и Плайлер в работах [2754, 2752] практически по тем же значениям молекулярных постоянных CН<sub>2</sub>CFCl и C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>, что и в настоящем Справочнике<sup>1</sup>. Приведенные в работах [2754, 2752] значения термодинамических функций CН<sub>2</sub>CFCl и C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> находятся в согласии со значениями соответствующих величин табл. 228(II) и 220(II).

**C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl.** Термодинамические функции газообразного дифторхлорэтилена (несимметричного) вычисляли Нильсен, Лян и Смит [3092] ( $\Phi_T^*$ ,  $S_T^\circ$ ,  $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$ ,  $C_p^\circ$  при  $T = 253,46—600^\circ \text{K}$ ) и Мирс с сотрудниками [2826] ( $H_T^\circ - H_0^\circ$  при  $T = 233,15—393,15^\circ \text{K}$ ).

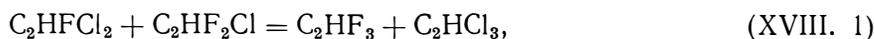
В расчетах [3092] были приняты те же значения основных частот молекулы C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl, что и в настоящем Справочнике. Соответствующие значения термодинамических функций C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl, приведенные в работе [3092] и в табл. 229(II), различаются незначительно. Эти отличия обусловлены главным образом разницей в принятых значениях главных моментов инерции молекулы C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl.

Результаты вычислений Нильсена, Ляна и Смита [3092], несколько дополненные путем интерполяции и экстраполяции, приводятся в справочнике Цейзе [4384].

**C<sub>2</sub>HFCl<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразного фтордихлорэтилена ранее не вычислялись ввиду отсутствия данных о молекулярных постоянных этого соединения.

В настоящем Справочнике поступательные и вращательные составляющие термодинамических функций фтордихлорэтилена (несимметричного) были вычислены по уравнениям (II.8), (II.9) и (II.179), (II.180). Значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , приведенные в табл. 166, вычислены по уравнениям (II.247), (II.248).

Колебательные составляющие термодинамических функций C<sub>2</sub>HFCl<sub>2</sub> могут быть вычислены на основании предположения, что приращения этих величин для обменных реакций между фтор- и хлорэтиленами равны нулю. Можем написать следующие уравнения обменных реакций с участием C<sub>2</sub>HFCl<sub>2</sub>:



Предполагая, что для этих реакций  $\Delta\Phi_{\text{кол}}^* = 0$  и  $\Delta S_{\text{кол}} = 0$ , имеем следующие соотношения:

$$\Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HFCl}_2) = \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HF}_3) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HCl}_3) - \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HF}_2\text{Cl}), \quad (\text{XVIII. 5})$$

$$\Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HFCl}_2) = \frac{1}{2} \left[ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2) \right], \quad (\text{XVIII. 6})$$

$$\Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HFCl}_2) = \frac{1}{2} \left[ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HF}_2\text{Cl}) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HCl}_3) \right], \quad (\text{XVIII. 7})$$

$$\Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{HFCl}_2) = \frac{1}{2} \left[ \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}) + \Phi_{\text{кол}}^*(\text{C}_2\text{FCl}_3) \right]. \quad (\text{XVIII. 8})$$

<sup>1</sup> Незначительное различие имеет место в принятых значениях моментов инерции.

Аналогичные соотношения имеют место для колебательных составляющих энтропии.

Результаты вычислений колебательных составляющих  $\Phi_T^*$  фтордихлорэтилена для  $T = 298,15; 1000 (1000) 6000^\circ \text{K}$  по формулам (XVIII.5) — (XVIII.8) на основании колебательных составляющих  $\Phi_T^*$  других компонентов реакций (XVIII.1) — (XVIII.4), вычисленных по экспериментальным значениям частот, приведены в табл. 167.

Из рассмотрения данных этой таблицы следует, что при вычислении термодинамических функций  $\text{C}_2\text{HFCl}_2$  по приближенным формулам (XVIII.5) — (XVIII.8) получаются весьма близкие значения соответствующих величин. Приведенные в табл. 167 значения  $\Phi_{\text{кол}}^*$  ( $\text{C}_2\text{HFCl}_2$ ) группируются около значений, вычисленных по формуле (XVIII.5). Ввиду этого при вычислении термодинамических функций  $\text{C}_2\text{HFCl}_2$  для табл. 230(II) колебательные составляющие  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  определялись по формуле (XVIII.5) и аналогичному соотношению для  $S_{\text{кол}}$ .

Таблица 167

Значения (в *кал/моль·град*) колебательной составляющей  $\Phi_T^*$  фтордихлорэтилена, вычисленные по формулам (XVIII.5) — (XVIII.8)

| $T, ^\circ\text{K}$ | (XVIII.5) | (XVIII.6) | (XVIII.7) | (XVIII.8) |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 298,15              | 2,960     | 3,081     | 2,878     | 2,979     |
| 1000                | 13,683    | 13,683    | 13,393    | 13,723    |
| 2000                | 24,278    | 24,249    | 23,926    | 24,362    |
| 3000                | 31,691    | 31,654    | 31,318    | 31,799    |
| 4000                | 37,364    | 37,324    | 36,980    | 37,483    |
| 5000                | 41,954    | 41,912    | 41,563    | 42,081    |
| 6000                | 45,805    | 45,763    | 45,410    | 45,939    |

$\text{C}_2\text{HCl}_3$ . Термодинамические функции газообразного трихлорэтилена ранее вычисляли Аллен и Бернштейн [498] в интервале температур  $298,16\text{—}1500^\circ \text{K}$ . В расчетах [498] были приняты те же значения основных частот молекулы  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , что и в настоящем Справочнике, но иные значения структурных параметров. Вследствие этого, а также вследствие различия принятых значений физических постоянных, значения  $\Phi_T^*$ , приведенные в работе [498] и в табл. 224 (II), отличаются на  $0,01 \text{ кал/моль·град}$ .

Аллен и Бернштейн [498] вычислили также термодинамические функции  $\text{C}_2\text{DCl}_3$ .

$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{FCl}_3$ . Термодинамические функции газообразных трифторхлорэтилена и фтортрихлорэтилена вычисляли Манн и Плайлер в работах [2751, 2760] в интервале температур  $200\text{—}1500^\circ \text{K}$ . В настоящем Справочнике приняты несколько иные значения молекулярных постоянных  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{FCl}_3$ , чем в работах [2751, 2760]. Этим объясняются небольшие различия в значениях термодинамических функций трифторхлорэтилена и фтортрихлорэтилена, приведенных в табл. 225 (II), 227 (II) и в работах [2751, 2760]. Различие в соответствующих значениях  $\Phi_T^*$  составляет  $0,01 \text{ кал/моль·град}$ .

В работах [3128, 1635] на основании результатов калориметрических измерений были вычислены значения  $S_{244,80}^\circ$  ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ , газ). Наиболее точное значение  $S_{244,80}^\circ$  ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ , газ) =  $73,28 \pm 0,10 \text{ кал/моль·град}$ , основанное на калориметрических измерениях, получили Фурукава, Мак-Коски и Рейли [1635]. Значение этой величины, вычисленное по молекулярным постоянным  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ , принятым в настоящем Справочнике, равно  $73,264 \text{ кал/моль·град}$ .

### Раздел 3. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

#### § 77. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ

$\text{C}_2\text{H}_4$  (газ). Теплоту сгорания этилена определяли неоднократно начиная с 1838 г. В большинстве своем результаты этих исследований представляют лишь исторический интерес. Обзор данных, опубликованных до 1936 г., выполнен Россини и Ноултоном [3505].

В 1935 г. Кистяковский с сотрудниками [2417] провели определение теплоты гидрирования этилена, используя метод калориметрической бомбы. Применение катализатора позволило этим исследователям исключить побочные реакции и получить весьма точные результаты. В 1936 г. Кистяковский с сотрудниками [2420] пересмотрели полученные в работе [2417] результаты и несколько уточнили значение теплоты реакции гидрирования этилена:  $C_2H_4$  (газ) +  $H_2$  (газ) =  $C_2H_6$  (газ),  $\Delta H^\circ_{298,15} = -32,618 \pm 0,060$  ккал/моль. Этот результат совместно с величиной теплоты образования этана, рекомендованной в справочнике [3508], приводит к значению  $\Delta H^\circ f_{298,15}(C_2H_4, \text{газ}) = 12,4 \pm 0,2$  ккал/моль.

В 1937 г. Россини и Ноултон [3505] на основе разработанной ими совершенной методики калориметрических измерений с большой точностью определили теплоту сгорания этилена  $\Delta H_{c_{298,15}} = -337,234 \pm 0,072$  ккал/моль. В соответствии с принятыми в настоящем Справочнике значениями теплот образования  $CO_2$  и  $H_2O$  результаты измерений Россини и Ноултона приводят к следующей величине теплоты образования этилена:

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(C_2H_4, \text{газ}) = 12,50 \pm 0,10 \text{ ккал/моль.}$$

Эта величина, совпадающая в пределах погрешности измерения с результатами, полученными Кистяковским с сотрудниками [2420], принимается в настоящем Справочнике. Соответствующее ей значение энергии диссоциации  $C_2H_4$  на атомы равно

$$D_0(C_2H_4) = 531,208 \pm 0,9 \text{ ккал/моль.}$$

**$C_2H_3F$  (газ).** Экспериментальные данные, позволяющие определить теплоту образования фторэтилена, отсутствуют.

Графическое сравнение теплот образования фторзамещенных этилена, фторхлорзамещенных этилена и фторзамещенных метана по методу Карапетьянца приводит к значению

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(C_2H_3F, \text{газ}) = -33 \pm 3 \text{ ккал/моль,}$$

с которым совпадают результаты расчетов по простой аддитивной схеме (см. [468]) и по интерполяционной формуле типа Бернштейна, выведенной авторами Справочника на основе принятых значений теплот образования  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2F_2$  и  $C_2F_4$ <sup>1</sup>. Полученное таким образом значение теплоты образования фторэтилена принято в настоящем Справочнике.

В работе [293] приводится значение  $\Delta H^\circ f_{298}(C_2H_3F, \text{газ}) = -28$  ккал/моль, вычисленное на основании простой аддитивной схемы по данным, отличным от принятых в настоящем Справочнике.

Принятому значению теплоты образования  $C_2H_3F$  соответствует

$$D_0(C_2H_3F) = 543,726 \pm 3,2 \text{ ккал/моль.}$$

**$C_2H_3Cl$  (газ).** Значение теплоты образования хлорэтилена (+7,5 ккал/моль), принятое в термодимических справочниках [3508, 813], основано на данных Томсена [3983], измерившего теплоту сгорания газообразного  $C_2H_3Cl$ . Погрешность этого значения порядка 2—3 ккал/моль.

В 1956 г. Лачер с сотрудниками [2508, 2510] измерили теплоту реакции  $C_2H_3Cl$  (газ) +  $2H_2$  (газ) =  $C_2H_6$  (газ) +  $HCl$  (газ),  $\Delta H^\circ_{521} = -52,61 \pm 0,26$  ккал. Расчет теплоты образования хлорэтилена по результатам измерений, полученным в работах [2508, 2510] и другим термодимическим данным [3508, 1678], приводит к значению<sup>2</sup>

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(C_2H_3Cl, \text{газ}) = 8,9 \pm 0,3 \text{ ккал/моль,}$$

принятому в настоящем Справочнике. Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(C_2H_3Cl) = 511,947 \pm 0,9 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> Эта формула имеет следующий вид:  $\Delta H^\circ f_{298,15}(C_2H_{4-n}F_n, \text{газ}) = 12,5 - 46,38n + 0,688n^2$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ .

<sup>2</sup> В работах [2508, 2510] указывается значение  $\Delta H^\circ f_{298,15} = 8,889$  ккал/моль.

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (газ).** Теплоту сгорания несимметричного дифторэтилена определили Нейгебауэр и Маргрэйв [3050]:  $\Delta H^{\circ}_{c_{298,15}} = -262,15 \pm 0,8$  ккал/моль. Этот результат в сочетании с термодимическими данными [3508] позволил Нейгебауэру и Маргрэйву определить теплоту образования несимметричного дифторэтилена:

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2, \text{газ}) = -77,5 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность приведенного значения  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)$  авторы работы [3050] приняли равной  $\pm 0,8$  ккал/моль. Однако в отчете термодимической лаборатории МГУ [35] указывается, что погрешность, вычисленная Нейгебауэром и Маргрэйвом, занижена и должна быть оценена в  $\pm 2$  ккал/моль<sup>1</sup>. С учетом этой погрешности значение теплоты образования дифторэтилена, найденное Нейгебауэром и Маргрэйвом, принимается в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2) = 555,281 \pm 2,5 \text{ ккал/моль.}$$

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>FCl(газ).** Экспериментально значение теплоты образования фторхлорэтилена не определялось. Результаты вычислений по простой аддитивной схеме (см. [468]) показывают, что значение теплоты образования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>FCl лежит в пределах от  $-32$  до  $-39$  ккал/моль<sup>2</sup>. Использование методики Хараша (см. [468]) приводит к значению, равному  $-38$  ккал/моль.

Чтобы установить наиболее вероятное значение теплоты образования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>FCl, была применена графическая методика Карапетьянца. При этом использовались принятые в настоящем Справочнике значения теплот образования CF<sub>3</sub>Cl, CHF<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>FCl, CH<sub>3</sub>Cl и C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl. Значение

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}, \text{газ}) = -35 \pm 3 \text{ ккал/моль}$$

лучше других согласуется с теплотами образования перечисленных соединений, ввиду чего оно и принимается в настоящем Справочнике. Соответствующее значение энергии диссоциации равно

$$D_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}) = 522,995 \pm 3,2 \text{ ккал/моль.}$$

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (газ).** Теплота сгорания жидких изомеров дихлорэтилена была определена Смитом с сотрудниками [3786] по методу «кварцевой спирали» (см. [3502, 471]). Значения  $\Delta H_{c_{298,15}}$  (несимм.-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, жидк.) =  $-261,077 \pm 0,4$  ккал/моль и  $\Delta H_{c_{298,15}}$  (симм.-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, жидк.) =  $-261,649 \pm 0,4$  ккал/моль отнесены авторами работы [3786] к следующим конечным состояниям продуктов сгорания: CO<sub>2</sub> (газ), HCl (1 : 600 H<sub>2</sub>O). Результаты Смита и его сотрудников в сочетании с термодимическими данными справочника [3508] приводят к значениям (в ккал/моль):

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{несимм.-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{жидк.}) = -6,2 \pm 0,4,$$

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{симм.-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{жидк.}) = -6,8 \pm 0,4,$$

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{несимм.-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{газ}) = +0,8 \pm 0,5^3,$$

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{симм.-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{газ}) = +0,4 \pm 0,5^3.$$

Последние два значения хорошо согласуются с данными Керкбрайда [2407] для теплот хлорирования этилена и его хлорзамещенных.

Зинке и Сталл [3750] измерили теплоту сгорания несимметричного дихлорэтилена и на основании полученных данных вычислили  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$  (несимм.-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, жидк.) =  $-6,0 \pm \pm 0,3$  ккал/моль, что в пределах экспериментальной погрешности согласуется с результатами работ [3786, 2407].

<sup>1</sup> В 1960 г. [41а] в термодимической лаборатории МГУ были проведены повторные измерения теплоты сгорания несимметричного дифторэтилена, которые привели к значениям  $\Delta H^{\circ}_{c_{298,15}} = -259,8 \pm 2,4$  и  $\Delta H^{\circ}f_{298,15} = -79,6 \pm 2,4$  ккал/моль.

<sup>2</sup> В работе [293] на основании простой аддитивной схемы расчета получено значение  $-32$  ккал/моль.

<sup>3</sup> Значение теплоты испарения изомеров C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 298,15°K приводится в Справочнике Бюро стандартов США [3508].

Для дальнейших расчетов в настоящем Справочнике принимаются значения теплот образования  $C_2H_2Cl_2$ , выведенные по данным Смита и его сотрудников [3786]. Ввиду того что тепловой эффект изомеризации  $C_2H_2Cl_2$  лежит в пределах экспериментальной погрешности [3786, 2407], в настоящем Справочнике принято значение

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(C_2H_2Cl_2, \text{газ}) = 0,6 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению теплоты образования  $C_2H_2Cl_2$  соответствует

$$D_0(C_2H_2Cl_2) = 497,542 \pm 1,0 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2HF_3$  (газ). Экспериментальное значение теплоты образования трифторэтилена впервые было определено Скуратовым, Колесовым, Мартыновым, Штехер и Зенковым [41a]

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(C_2HF_3, \text{газ}) = -114,6 \pm 2,4 \text{ ккал/моль}$$

на основании измеренной ими теплоты сгорания ( $\Delta H_{C_{298,15}} = -232,1 \pm 2,4 \text{ ккал/моль}$ ). Ранее значение теплоты образования газообразного трифторэтилена оценивалось в работах [35] ( $-127 \text{ ккал/моль}$ ) и [293] ( $-110 \text{ ккал/моль}$ ) на основании термохимических данных для других галоидозамещенных этилена.

Определенное в работе [41a] значение теплоты образования  $C_2HF_3$  принято в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(C_2HF_3) = 559,682 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2HF_2Cl$  (газ). Теплота гидрирования дифтордихлорэтилена ( $C_2F_2Cl_2$  (газ) +  $H_2$  (газ) =  $C_2HF_2Cl$  (газ) +  $HCl$  (газ)), равная  $\Delta H^{\circ}_{298} = -21,559 \pm 1,0 \text{ ккал}$ , была измерена Лачером и его сотрудниками [2510]. Соответствующее ей значение теплоты образования

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(C_2HF_2Cl, \text{газ}) = -77,5 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}$$

принято в настоящем Справочнике. Ему соответствует

$$D_0(C_2HF_2Cl) = 532,735 \pm 3,3 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2HFCl_2$  (газ). Экспериментальные данные, позволяющие определить теплоту образования фтордихлорэтилена, неизвестны. Согласно расчетам по простой аддитивной схеме (см. [468]), эта величина лежит в пределах от  $-38$  до  $-41 \text{ ккал/моль}^1$ . Вычисления по методу Хараши (см. [468]) приводят к значению, равному  $-35 \text{ ккал/моль}$ .

Графическое сравнение теплот образования  $CHF_3$ ,  $CHF_2Cl$ ,  $CHFCl_2$ ,  $CHCl_3$  и  $C_2HF_3$ ,  $C_2HF_2Cl$ ,  $C_2HCl_3$  по методу Карапетьянца приводит к значению

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(C_2HFCl_2, \text{газ}) = -39 \pm 3 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0(C_2HFCl_2) = 504,505 \pm 3,2 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2HCl_3$  (газ). Теплота сгорания жидкого трихлорэтилена  $\Delta H_{C_{298,15}} = -230,029 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$  была определена Смитом с сотрудниками [3786] по методу «кварцевой спирали» (см. [3502, 471]). Результаты Смита и его сотрудников в сочетании с известными термохимическими данными о теплотах образования водных растворов  $HCl$  [3508] приводят к значению  $\Delta H^{\circ f}_{298,15}(C_2HCl_3, \text{жидк.}) = -9,4 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ , которому соответствует <sup>2</sup>

$$\Delta H^{\circ f}_{298,15}(C_2HCl_3, \text{газ}) = -1,8 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> В работе [293] на основании простой аддитивной схемы расчета получено  $\Delta H^{\circ f}_{298}(C_2HFCl_2, \text{газ}) = -36 \text{ ккал/моль}$ .

<sup>2</sup> Теплота испарения  $C_2HCl_3$  при  $298,15^\circ \text{K}$  приводится в справочнике Бюро стандартов США [3508].

Последнее значение, принятое в настоящем Справочнике, хорошо согласуется с данными Керкбрайда [2407] для теплот хлорирования этилена и его хлорзамещенных. Этому значению соответствует

$$D_0(C_2HCl_3) = 477,46 \pm 1,0 \text{ ккал/моль.}$$

**C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ).** Теплота образования C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> впервые была определена Керкбрайдом и Дейвидсоном [2408] по результатам калориметрических измерений теплоты сгорания калия в газообразном тетрафторэтилене. В работе [2408] было найдено значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) = -162 \text{ ккал/моль}$  с разбросом в  $\pm 1 \text{ ккал/моль}$ . Однако авторы работы [2408] отметили, что фактическая погрешность найденного ими значения теплоты образования C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> может достигать  $\pm 5 \text{ ккал/моль}$ . Вскоре аналогичные измерения были проведены Вартенбергом и Шиффером [4169], которые нашли  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) = -164 \text{ ккал/моль}$  с разбросом в  $\pm 5 \text{ ккал/моль}$ .

Дуус [1430] измерил тепловые эффекты реакций термического разложения, гидрирования и сгорания в кислороде газообразного тетрафторэтилена и получил следующие результаты: 1) C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ) = C (графит) + CF<sub>4</sub> (газ),  $\Delta H^\circ_{298,15} = 61,43 \text{ ккал}$ , 2) C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ) + 2H<sub>2</sub> (газ) = 2C (графит) + 4HF (газ),  $\Delta H^\circ_{298,15} = -132,72 \text{ ккал}$ , 3) C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ) + O<sub>2</sub> (газ) = CO<sub>2</sub> (газ) + CF<sub>4</sub> (газ),  $\Delta H^\circ_{298,15} = -151,1 \text{ ккал}$ . По теплоте гидрирования тетрафторэтилена Дуус вычислил  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) = -151,3 \text{ ккал/моль}$ . По теплоте термического разложения C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> в работе [1430] было вычислено значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(CF_4, \text{газ}) = -212,7 \text{ ккал/моль}$ . Расчеты, проведенные на основании найденных Дуусом значений тепловых эффектов указанных реакций и принятых в настоящем Справочнике значений термодимических величин, приводят к следующим значениям  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ})$ :  $-158,6$ ,  $-151,3$  и  $-156,9 \text{ ккал/моль}$ . Значительный разброс полученных результатов обусловлен неполнотой проведенного в работе [1430] анализа состава конечных продуктов реакции и неполным учетом возможных побочных процессов.

Термодимические исследования реакций термического разложения и гидрирования газообразного тетрафторэтилена были проведены также Нейгебауэром и Маргрейвом [3050]. Этими авторами значительно более полно, чем Дуусом, был проанализирован состав продуктов реакции и проведено специальное измерение теплоты сгорания углерода, образующегося при термическом разложении и при гидрировании тетрафторэтилена. На основании определенной в работе [3050] величины теплового эффекта реакции гидрирования C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>1</sup> Нейгебауэр и Маргрейв вычислили  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) = -151,7 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}$ . Этот результат и найденная в работе [3050] величина теплового эффекта реакции термического разложения C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>2</sup> использованы Нейгебауэром и Маргрейвом для вычисления  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(CF_4, \text{газ}) = -217,1 \text{ ккал/моль}$ . Если же воспользоваться принятым в настоящем Справочнике значением  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(CF_4, \text{газ})$ , то величине теплоты реакции термического разложения C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, найденной в работе [3050], соответствует  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) = -154,6 \text{ ккал/моль}$ .

Окончательное решение вопроса о действительном значении теплоты образования C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> было получено в термодимическом исследовании теплоты сгорания натрия в тетрафторэтилене, проведенном Скуратовым, Колесовым и Зенковым [40а]. В этом исследовании методика, примененная ранее Керкбрайдом и Дейвидсоном [2408] и Вартенбергом и Шиффером [4169], была значительно усовершенствована на основании тщательного учета полноты протекания исследуемой реакции по анализу состава как конечных продуктов реакции, так и исходных ее компонентов. В отличие от исследований, проведенных ранее в работах [2408, 4169], Скуратов, Колесов и Зенков использовали вместо калия менее реакционноспособный натрий, что позволило избежать протекания некоторых побочных процессов. Кроме того, в отличие от исследований [2408, 4169], в работе [40а] было учтено отличие углерода, образующегося при сгорании Na в C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, от графита и определена теплота его сгорания. Величине теплового эффекта реакции C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ) + 4Na (тв.) = 2C (аморф.) + 4NaF (тв.), определенной в работе [40а] ( $\Delta H^\circ_{298,15} = -385,0 \pm 1 \text{ ккал}$ ), соответствует  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) =$

<sup>1</sup> C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ) + 2H<sub>2</sub> (газ) + aq = 2C (аморф.) + 4HF (aq),  $\Delta H^\circ_{298,15} = -63,5 \text{ ккал}$ .

<sup>2</sup> C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ) = C (аморф.) + CF<sub>4</sub> (газ);  $\Delta H^\circ_{298,15} = -63,5 \text{ ккал}$ .

$= -152,6 \pm 1,5$  ккал/моль<sup>1</sup> в прекрасном согласии со значением, определенным Нейгебауэром и Маргрэйвом [3050] по теплоте гидрирования  $C_2F_4$ . Все остальные значения, полученные для  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ})$ , несомненно менее точны. На основании результатов термодимических исследований, полученных в работах [40а, 3050], в настоящем Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_4, \text{газ}) = -152 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Соответствующее ему значение энергии диссоциации равно

$$D_0(C_2F_4) = 564,383 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2F_3Cl$  (газ). Теплоту образования трифторхлорэтилена определили в 1954 г. Керкбрайд и Дейвидсон [2408] путем измерения теплоты сгорания калия в газообразном  $C_2F_3Cl$ . В соответствии с принятыми в настоящем Справочнике значениями теплот образования  $KF$  и  $KCl$  (см. табл. 284) результаты измерений Керкбрайда и Дейвидсона приводят к значению

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_3Cl, \text{газ}) = -127 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Вартенберг и Шиффер [4169] повторили измерения Керкбрайда и Дейвидсона [2408]. Значение теплоты образования  $C_2F_3Cl$  ( $-118$  ккал/моль), основанное на результатах работы [4169], на  $9$  ккал/моль отличается от значения, вычисленного по данным Керкбрайда и Дейвидсона. Последние, применяя совершенную аналитическую методику и прецизионную технику измерений, смогли более полно, чем Вартенберг и Шиффер, учесть побочные факторы, влияющие на ход эксперимента. Кроме того, результаты Керкбрайда и Дейвидсона [2408] для других соединений (в частности, для  $CF_4$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CFCl_3$ ), в отличие от результатов Вартенберга и Шиффера, хорошо согласуются с наиболее точными определениями других авторов. С учетом этих соображений в настоящем Справочнике принято значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}$ , полученное Керкбрайдом и Дейвидсоном. Этому значению соответствует

$$D_0(C_2F_3Cl) = 549,583 \pm 2,6 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2F_2Cl_2$  (газ). Теплоты образования изомеров дифтордихлорэтилена определили Вартенберг и Шиффер [4169] по результатам измерений теплоты сгорания калия в газообразном  $C_2F_2Cl_2$ . В соответствии с принятыми в настоящем Справочнике значениями теплот образования  $KF$  и  $KCl$  (см. табл. 284) результаты Вартенберга и Шиффера приводят к значениям  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{цис-}C_2F_2Cl_2, \text{газ}) = -77 \pm 2$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{транс-}C_2F_2Cl_2, \text{газ}) = -79 \pm 2$  ккал/моль. Сравнение этих значений с экспериментальными значениями теплот образования  $CF_4$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$ ,  $CCl_4$  и  $C_2F_4$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2Cl_4$ , на основании графической методики Карапетьянца, свидетельствует о том, что они достаточно надежны в указанных пределах. Для дальнейших расчетов, ввиду того что тепловой эффект изомеризации  $C_2F_2Cl_2$  лежит в границах экспериментальной погрешности [4169], принимается значение

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_2Cl_2, \text{газ}) = -78 \pm 3 \text{ ккал/моль,}$$

представляющее собой среднее между значениями для двух изомеров. Принятому значению теплоты образования  $C_2F_2Cl_2$  соответствует

$$D_0(C_2F_2Cl_2) = 510,805 \pm 3,3 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2FCl_3$  (газ). Экспериментально значение теплоты образования фтортрихлорэтилена не определялось. Сравнение теплот образования  $CF_4$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$ ,  $CCl_4$  и  $C_2F_4$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2F_2Cl_2$ ,  $C_2Cl_4$  по графической методике Карапетьянца приводит к значению

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2FCl_3, \text{газ}) = -38 \pm 3 \text{ ккал/моль,}$$

с которым хорошо согласуются расчеты по простой аддитивной схеме<sup>2</sup> (см. [468]). Применение методики Хараша приводит к значению  $\Delta H^\circ_f{}_{298}(C_2FCl_3, \text{газ}) = -39$  ккал/моль. В настоя-

<sup>1</sup> В расчетах использовано принятое в настоящем Справочнике значение теплоты образования  $NaF$ .

<sup>2</sup> В работе [293] на основании расчетов по простой аддитивной схеме приводится значение  $-40$  ккал/мол

щем Справочнике принято значение теплоты образования  $C_2FCl_3$ , полученное по методике Карапетьянца. Соответствующее ему значение энергии диссоциации  $C_2FCl_3$  равно

$$D_0(C_2FCl_3) = 480,983 \pm 3,2 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2Cl_4$  (газ). В термохимических справочниках [3508, 813] принято значение  $\Delta H_{298,15}^{\circ f}(C_2Cl_4, \text{жидк.}) = -3 \text{ ккал/моль}$ . Эта величина, основанная на данных Бергло [789] о теплоте сгорания жидкого  $C_2Cl_4$ , как указывают Быховский и Россини [813], сильно занижена <sup>1</sup>.

Теплоту сгорания газообразного тетрахлорэтилена определял Томсен [3983]. Согласно данным Томсена [3983], теплота образования  $C_2Cl_4$  (газ) равна  $+7,0 \text{ ккал/моль}$ . Это значение не может считаться надежным ввиду принципиальных недостатков метода «универсальной горелки», которым пользовался Томсен (подробнее см. [471]).

Таблица 168

Принятые значения (в ккал/моль) термохимических величин для этилена и его фтор-хлорзамещенных в газообразном состоянии

| Вещество     | $D_0$   | $\Delta H^{\circ}f_0$ | $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$ | $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$ | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ |
|--------------|---------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $C_2H_4$     | 531 208 | 14 490                | 12 537                       | <b>12 500</b>                | 2465                               | 2516                               |
| $C_2H_3F$    | 543 726 | -31 160               | -32 971                      | <b>-33 000<sup>a</sup></b>   | 2652                               | 2712                               |
| $C_2H_3Cl$   | 511 947 | 10 669                | 8 928                        | <b>8 900</b>                 | 2761                               | 2825                               |
| $C_2H_2F_2$  | 555 281 | -75 847               | -77 479                      | <b>-77 500</b>               | 2875                               | 2945                               |
| $C_2H_2FCl$  | 522 995 | -33 511               | -34 985                      | <b>-35 000<sup>a</sup></b>   | 3073                               | 3150                               |
| $C_2H_2Cl_2$ | 497 542 | 1 992                 | 617                          | <b>600</b>                   | 3212                               | 3289                               |
| $C_2HF_3$    | 559 682 | -113 380              | -114 590                     | <b>-114 600</b>              | 3342                               | 3424                               |
| $C_2HF_2Cl$  | 532 735 | -76 384               | -77 491                      | <b>-77 500</b>               | 3484                               | 3570                               |
| $C_2HFC_2$   | 504 505 | -38 103               | -38 997                      | <b>-39 000<sup>a</sup></b>   | 3738                               | 3830                               |
| $C_2HCl_3$   | 477 460 | -1 008                | -1 800                       | <b>-1 800</b>                | 3880                               | 3976                               |
| $C_2F_4$     | 564 383 | -151 213              | -152 002                     | <b>-152 000</b>              | 3807                               | 3903                               |
| $C_2F_3Cl$   | 549 583 | -126 363              | -127 005                     | <b>-127 000</b>              | 3994                               | 4094                               |
| $C_2F_2Cl_2$ | 510 805 | -77 535               | -78 006                      | <b>-78 000</b>               | 4205                               | 4309                               |
| $C_2FC_3$    | 480 983 | -37 663               | -38 010                      | <b>-38 000<sup>a</sup></b>   | 4369                               | 4477                               |
| $C_2Cl_4$    | 457 301 | -3 931                | -4 113                       | <b>-4 100</b>                | 4574                               | 4687                               |

<sup>a</sup> Оценка.

В 1953 г. Смит и его сотрудники [3786] заново определили теплоту сгорания жидкого  $C_2Cl_4$ , применив метод «кварцевой спирали» <sup>2</sup>. Значение  $\Delta H_{298,15}(C_2Cl_4, \text{жидк.}) = -198,622 \pm \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$  отнесено авторами работы [3786] к следующим конечным продуктам сгорания:  $CO_2$  (газ),  $HCl$  (1: 600  $H_2O$ ). Результаты измерений Смита с сотрудниками в сочетании с данными справочника [3508] приводят к значению  $\Delta H_{298,15}^{\circ f}(C_2Cl_4, \text{жидк.}) = -12,4 \pm \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ , которому соответствует

$$\Delta H_{298,15}^{\circ f}(C_2Cl_4, \text{газ}) = -4,1 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Последнее значение, принятое в настоящем Справочнике, хорошо согласуется с данными Керкбрайда [2407] о теплотах хлорирования этилена и его хлорзамещенных. Принятому значению теплоты образования  $C_2Cl_4$  соответствует

$$D_0(C_2Cl_4) = 457,301 \pm 1,0 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> Это может быть объяснено тем, что в работе [789] не была обеспечена полнота восстановления  $Cl_2$  до  $HCl$ . Как показали более поздние измерения [334], в бомбе Бергло после сгорания хлорсодержащих соединений остается до 14% свободного хлора (см. [471]).

<sup>2</sup> См. [3502, 471].

## АЦЕТИЛЕН И ФТОРЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНА

(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HF, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)

Ацетилен является одним из наиболее обстоятельно изученных веществ, тогда как его фторзамещенные — вещества малоизученные. На первом этапе подготовки материалов для Справочника необходимые для расчетов термодинамических свойств экспериментальные данные были известны только для ацетилена. Поэтому была проведена специальная работа по оценке молекулярных постоянных и теплот образования C<sub>2</sub>HF и C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Фторацетилен впервые был получен в 1959 г. [2899, 482]. Дифторацетилен в чистом виде получен не был<sup>1</sup>, и свойства его экспериментально не исследовались.

Известно, что ацетилен и его галоидозамещенные в газообразном состоянии полимеризуются. В настоящем Справочнике рассматриваются только мономерные молекулы этих соединений.

Продуктами диссоциации молекул C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>HF являются радикалы C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>F и C<sub>2</sub>, рассматриваемые в главах XX (C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>F) и XVI (C<sub>2</sub>).

## § 78. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.** Известно очень большое число работ, посвященных исследованию спектров ацетилена. Результаты этих исследований показывают, что в основном электронном состоянии молекула C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> имеет линейную симметричную структуру (точечная группа симметрии  $D_{\infty h}$ ). Молекулы такого типа характеризуются пятью нормальными колебаниями: тремя валентными колебаниями типов симметрии  $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_g^+$  и  $\Sigma_u^+$  и двумя деформационными, дважды вырожденными колебаниями типов симметрии  $\Pi_g$  и  $\Pi_u$ . Основные частоты соответствующих колебаний в настоящем Справочнике обозначены через  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ . В инфракрасном спектре C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> активны частоты  $\nu_3$  и  $\nu_5$ , а в спектре комбинационного рассеяния — частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$ .

Исследования спектров C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, а также C<sub>2</sub>HD и C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, выполненные до 1944 г., критически рассмотрены Герцбергом [152]. В этот период весьма обстоятельно были изучены спектры поглощения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в фотографической области (8700—15 600 см<sup>-1</sup>), где расположены полосы, соответствующие обертонам и составным частотам. Наиболее точные исследования полос C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в этой области были выполнены Левиным и Мейером [2597], Герцбергом и Спинксом [2048], Функе [1629] и Мекке и Циглером [2833]. Спектр C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в ближней инфракрасной области, где расположены полосы основных частот и низших обертонов, до введения в практику спектроскопических измерений полупроводниковых фотоспротивлений был изучен весьма неполно и неточно. Поэтому определение достаточно надежных значений колебательных постоянных C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> стало возможно лишь в недавнее время.

В прошлом неоднократно делались попытки определить по имеющимся спектральным данным колебательные постоянные C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (см. [2833, 2048, 1629, 4341, 1809, 4121]). Однако все эти попытки не могут быть признаны удовлетворительными, так как они опирались на ненадежные и неполные результаты исследования полос, расположенных в ближней инфракрасной области, и проводились без учета резонанса между колебательными состояниями C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Впервые Герцберг [152] указал на то, что между колебательными состояниями молекулы C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> вида ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4^4$ ,  $\nu_5^5$ ) и ( $\nu_1 + 2$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3 - 2$ ,  $\nu_4^4$ ,  $\nu_5^5$ ) должно быть ангармониче-

<sup>1</sup> Согласно [2048] в американских патентах 2831835, 22.IV 1958 и 2546997, 5.IX 1947 указывается, что в смеси фторуглеродов было установлено наличие дифторацетилена.

ское резонансное взаимодействие, аналогичное резонансу Дарлинг—Деннисона в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Это предположение было подтверждено Нордином и Хасламом [3101], которые определили константу резонансного взаимодействия  $\text{C}_2\text{H}_2$  равной  $52,65 \text{ см}^{-1}$ .

Обстоятельное исследование полос  $\text{C}_2\text{H}_2$ , расположенных в ближней инфракрасной области, начали с 1950 г. Белл и Нильсен [719] и Талли и Нильсен [3920]. Белл и Нильсен [719] исследовали инфракрасный спектр  $\text{C}_2\text{H}_2$  в области  $625\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$  и частично проанализировали вращательную структуру 30 полос, расположенных в этой области. Авторами работы [719] было дано отнесение этих полос и приближенно определены начала полос, что позволило оценить значения некоторых констант ангармоничности  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Талли и Нильсен [3920] исследовали область спектра от  $4300$  до  $8500 \text{ см}^{-1}$ , в которой обнаружили 19 полос. В работе [3920] приводятся волновые числа нулевых линий этих полос и дано их отнесение.

Аллен, Тидуэлл и Плайлер [515] получили инфракрасный спектр  $\text{C}_2\text{H}_2$  в области  $1900\text{—}8500 \text{ см}^{-1}$  со значительно большим разрешением<sup>1</sup>, чем в работах [719, 3920], что позволило им провести более полный анализ вращательной структуры 28 полос, расположенных в этой области. В частности, в работе [515] определены нулевые линии 28 полос и дано их отнесение к частотам колебаний молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$ . На основании этих данных, частоты  $\nu_4^1 + \nu_5^1$  и найденных Беллом и Нильсеном [719] значений частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , принятых в книге Герцберга [152], Аллен, Тидуэлл и Плайлер вычислили значения 22 колебательных постоянных в квадратичном выражении для невозмущенных уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$ , а также значение константы резонансного взаимодействия  $W_D = 49 \text{ см}^{-1}$  между колебательными состояниями  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^4, \nu_5^5)$  и  $(\nu_1 + 2, \nu_2, \nu_3 - 2, \nu_4^4, \nu_5^5)$ . Однако при помощи этих колебательных постоянных не удается достаточно точно воспроизвести экспериментальные значения колебательных уровней  $\text{C}_2\text{H}_2$ , связанных с возбуждением деформационных колебаний. Так, расхождения между найденными экспериментально значениями уровней  $(0, 0, 0, 2^2, 1)$ ,  $(0, 1, 0, 4^0, 1^1)$ ,  $(1, 3, 0, 3^1, 1^1)$  и  $(1, 3, 0, 5^1, 1^1)$  и вычисленными равны соответственно  $16,23$ ;  $40,0$ ;  $53,99$  и  $113,21 \text{ см}^{-1}$ . Аллен, Тидуэлл и Плайлер высказали предположение, что эти расхождения обусловлены наличием резонансного взаимодействия между колебательными состояниями  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^4, \nu_5^5)$  и  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, (\nu_4 + 2)^4, (\nu_5 + 2)^5)$ .

Не исключая возможности иных резонансных взаимодействий между колебательными состояниями молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$ , помимо резонанса Дарлинг—Деннисона, вряд ли можно согласиться с предложенным Алленом, Тидуэллом и Плайлером объяснением основных расхождений между экспериментальными и вычисленными значениями уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$ , так как полученные в работе [515] значения колебательных постоянных  $\text{C}_2\text{H}_2$  недостаточно точны.

Для представления зависимости уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$  от колебательных квантовых чисел Аллен, Тидуэлл и Плайлер приняли квадратичное выражение<sup>2</sup>, теоретически обоснованное для линейных молекул  $\text{X}_2\text{Y}_2$  Шаффером и Нильсеном [3690] во втором приближении квантово-механической теории возмущений. Однако, если рассмотреть разности между последовательностями экспериментальных значений уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$ , соответствующих изменению какого-нибудь одного колебательного квантового числа, нетрудно убедиться в том, что уже для низших уровней необходимо учитывать члены, пропорциональные третьей степени квантовых чисел  $\nu_n$ . Некоторыми из них квадратичное выражение для  $G_0(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^4, \nu_5^5)$  дополнялось уже в ранних попытках определить колебательные постоянные  $\text{C}_2\text{H}_2$  [2048, 1629, 4341]. Необходимость учета этих членов в выражении для уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{HD}$  была показана Алленом, Тидуэллом и Плайлером в работе [514]. Кроме того, само квадратичное выражение для  $G_0(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^4, \nu_5^5)$ , использованное в работе [515] для нахождения колебательных постоянных  $\text{C}_2\text{H}_2$ , не полное. Келлер, Нильсен и Шаффер [2351, 2352] показали, что при выводе этого выражения в работе [3690] в разложении потенциальной энергии линейных молекул  $\text{X}_2\text{Y}_2$  по степеням относительных смещений

<sup>1</sup> В области от  $4000$  до  $8500 \text{ см}^{-1}$  разрешение равнялось примерно  $0,1 \text{ см}^{-1}$ , в области  $1900\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$  — примерно  $0,2 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup>  $G_0(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^4, \nu_5^5) = \sum_{i=1}^5 \omega_i^0 \nu_i + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 x_{ij}^0 \nu_i \nu_j + g_{44} \cdot I_4^2 + g_{55} \cdot I_5^2$ , где  $l_k = \nu_k, \nu_k - 2, \dots, 1$  или  $0$  ( $k = 4, 5$ ).

атомов не были учтены члены четвертой степени. Учет этих членов ведет к дополнению квадратичного выражения для  $G_0(v_1, v_2, v_3, v_4^i, v_5^i)$ , полученного в работе [3690], членом  $g_{45} l_4 l_5$ . Значение постоянной  $g_{45}$  определяли Келлер, Нильсен и Шаффер [2352] по нулевым линиям ряда полос и Коберн, Рао и Нильсен [1140] — на основании анализа вращательной структуры полосы  $v_4 + v_5$ . Согласно расчетам, проведенным в работе [2352],  $g_{45} = 4,91 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в работе [1140] было найдено  $g_{45} = 9,8 \text{ см}^{-1}$ .

Дополнительные данные о частотах колебаний молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  были получены Фельдманом, Шепердом и Уэлшем [1548], исследовавшими вращательную структуру полос  $v_1, v_2$  и  $v_4^1$ , и Коберном, Рао и Нильсеном [1140], исследовавшими вращательную структуру полосы  $v_4^1 + v_5^1$ . Результаты этих исследований находятся в согласии с соответствующими результатами исследования, выполненного Алленом, Тидуэллом и Плайлером [515].

В настоящем Справочнике для колебательных постоянных  $\text{C}_2\text{H}_2$  приняты значения, найденные Алленом, Тидуэллом и Плайлером в работе [515] и дополненные учетом постоянной  $y_{444}$  (см. табл. 169). Необходимость учета этой постоянной связана с тем, что константа ангармоничности  $x_{44}$  молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  имеет положительное значение, как это было показано не только в работе [515], но и в работах [1629, 719, 2176]. Поэтому если ограничиться лишь чисто квадратичным приближением для уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$ , то уровни энергии состояний  $(0, 0, 0, v_4, 0)$  оказываются неограниченно возрастающими при последовательном увеличении квантового числа  $v_4$ . Это противоречит опытным фактам об ограниченной стабильности молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  и ведет к затруднениям и ошибкам при вычислении термодинамических функций ацетилена с учетом ангармоничности колебаний при высоких температурах. Дополнение квадратичного выражения для  $G_0(v_1, v_2, v_3, v_4^i, v_5^i)$  членом  $y_{444} \cdot v_4^3$  устраняет эти затруднения и уменьшает отмеченные выше расхождения между экспериментальными и расчетными значениями уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Таблица 169

Принятые значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных  $\text{C}_2\text{H}_2$  в основном электронном состоянии

| Постоянная   | Значение | Постоянная | Значение | Постоянная | Значение             |
|--------------|----------|------------|----------|------------|----------------------|
| $\omega_1^0$ | 3397,78  | $x_{12}$   | -16,94   | $y_{444}$  | -1                   |
| $\omega_2^0$ | 1981,72  | $x_{13}$   | -99,01   | $g_{44}$   | -1,10 <sup>a</sup>   |
| $\omega_3^0$ | 3307,62  | $x_{14}$   | -16,46   | $g_{55}$   | +2,49                |
| $\omega_4^0$ | 608,28   | $x_{15}$   | -11,75   | $B_0$      | 1,17658              |
| $\omega_5^0$ | 729,03   | $x_{23}$   | -1,38    | $\alpha_1$ | 0,00692              |
| $x_{11}$     | -24,08   | $x_{24}$   | -6,15    | $\alpha_2$ | 0,00635              |
| $x_{22}$     | -7,92    | $x_{25}$   | -0,85    | $\alpha_3$ | 0,00549              |
| $x_{33}$     | -25,69   | $x_{34}$   | -9,06    | $\alpha_4$ | -0,0021              |
| $x_{44}$     | +5,38    | $x_{35}$   | -5,73    | $\alpha_5$ | -0,0022              |
| $x_{55}$     | -2,27    | $x_{45}$   | -12,65   | $D_0$      | 1,0·10 <sup>-6</sup> |

<sup>a</sup> В работе [515] для  $g_{44}$  ошибочно приведено значение +1,10  $\text{см}^{-1}$ .

Приведенное в табл. 169 значение постоянной  $y_{444}$  вычислено на основании разностей между экспериментальными значениями уровней колебательной энергии  $(0104^01^1)$ ,  $(1303^11^1)$  и  $(1305^11^1)$  и значениями, вычисленными при помощи колебательных постоянных  $\text{C}_2\text{H}_2$ , полученных в работе [515] (см. стр. 596). В табл. 169 не приводится значение постоянной  $g_{45}$ , поскольку она не была учтена Алленом, Тидуэллом и Плайлером [515] при нахождении колебательных постоянных  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Введение этой постоянной для расчета уровней колебательной энергии  $\text{C}_2\text{H}_2$  потребовало бы нового определения значений всех колебательных постоянных.

Вращательные постоянные  $B_{00000}$  и  $D_{00000}$  молекулы  $C_2H_2$  определялись в работах [2048, 1629, 2833, 719, 515, 1548, 1140, 4265, 1101, 1049] на основании результатов исследования структуры вращательного и колебательно-вращательного спектров  $C_2H_2$ , полученных с высоким разрешением методами инфракрасной спектроскопии [2048, 1629, 2833, 719, 515, 1140, 4265, 1101] и комбинационного рассеяния [1548, 1049]. Значения постоянных  $B_{00000}$  и  $D_{00000}$  молекулы  $C_2H_2$ , полученные в указанных работах, согласуются между собой. В настоящем Справочнике для этих постоянных принимаются значения, определенные Уиггинсом, Ширером, Шаллом и Ранком [4265] в результате анализа вращательной структуры  $Q$ -ветви полосы  $\nu_1 + \nu_5^1$ , полученной с разрешением в 145 000 (см. табл. 169).

Постоянные колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha_i$  определялись в работах [2048, 1629, 2833, 1548, 1101]. Принятые в табл. 169 значения этих постоянных определены Кристенсенсом, Итоном, Грином и Томпсоном [1101], которые провели тщательный анализ вращательной структуры полос  $C_2H_2$ , расположенных в области от 625 до 3340  $cm^{-1}$ , и вычислили значения соответствующих постоянных молекул  $C_2HD$  и  $C_2D_2$ . Авторы работы [1101] нашли для  $B_{00000}$  значение, совпадающее в пределах погрешности своего определения с более точным значением этой величины, полученным в работе [4265], и вычислили  $B_e$  и равновесные значения длин связей в молекуле  $C_2H_2$ :  $r_e(C-H) = 1,0585$ ,  $r_e(C\equiv C) = 1,2047$  Å. Весьма близкие значения этих величин приведены в монографии Герцберга [152] и в работе [3156a]<sup>1</sup>.

Обзор исследований ультрафиолетового спектра  $C_2H_2$ , выполненных до 1953 г., имеется в работах Уолша [4141] и Инголда и Кинга [2173]. В последующие годы обстоятельное исследование систем электронных полос  $C_2H_2$ , расположенных в ультрафиолетовой области (1970 — 2500 Å), было проведено Инголдом и Кингом [2173] и Иннесом [2176]. Уилкинсон [4274] исследовал системы полос  $C_2H_2$ , расположенные в области 1280—1520 Å. Теоретический анализ вопроса о возможных электронных состояниях молекулы  $C_2H_2$  на основании результатов исследований ультрафиолетового спектра проведен Уолшем [4141] и Малликеном [3002], а квантово-механические расчеты энергий возбуждения электронных состояний  $C_2H_2$  — Россом [3489]<sup>2</sup> и Говардом и Кингом [2134]<sup>3</sup>.

Инголд и Кинг [2173] провели детальное исследование системы полос  $C_2H_2$ , расположенной в области длин волн 1970—2500 Å и соответствующей переходам из основного электронного состояния  $^1\Sigma_g^+$  в первое возбужденное электронное состояние  $^1A_u$ . На основании теоретического анализа [2174] Инголд и Кинг [2173] показали, что в первом возбужденном электронном состоянии  $^1A_u$  молекула  $C_2H_2$  имеет изогнутую плоскую *транс*-конфигурацию, соответствующую точечной группе симметрии  $C_{2h}$ , и определили значения вращательных постоянных и структурных параметров молекулы  $C_2H_2$  в этом состоянии. В дальнейшем система полос  $^1A_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$  была детально исследована Иннесом [2176] по спектрограммам, полученным со значительно более высоким разрешением, чем у Инголда и Кинга [2173]. Анализ спектра  $C_2H_2$ , проведенный Иннесом [2176], подтвердил основные результаты, полученные Инголдом и Кингом [2173], уточнив их и дополнив рядом новых. Иннесом [2176] проведен анализ вращательной структуры полос системы  $^1A_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ , что позволило ему определить энергию возбуждения состояния  $^1A_u$  ( $\nu_{00} = 42197,69$   $cm^{-1}$ ), значения вращательных постоянных и частот колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_3$  молекулы  $C_2H_2$  в возбужденном электронном состоянии  $^1A_u$ <sup>4</sup>. Структурные параметры молекулы  $C_2H_2$  в возбужденном состоянии  $^1A_u$ , согласно данным, полученным Иннесом [2176], следующие:  $r_0(C-H) = 1,08 \pm 0,01$ ,  $r_0(C\equiv C) = 1,388 \pm 0,008$  Å,  $\angle C-C-H = 120 \pm 2^\circ$ . (О результатах работ [2173, 2176] см. также [4276б]).

**$C_2F_2, C_2HF$ .** Молекулярные свойства фторацетилена и дифторацетилена могут быть приближенно оценены на основании сравнения соответствующих экспериментальных данных,

<sup>1</sup> В работе [3156a] предпринята попытка дать теоретическое истолкование отрицательных значений постоянных  $\alpha_4$  и  $\alpha_5$  молекулы  $C_2H_2$  и получены формулы для вычисления этих постоянных через момент инерции и структурные параметры.

<sup>2</sup> Для состояний, в которых сохраняется линейная конфигурация молекулы  $C_2H_2$ .

<sup>3</sup> Для состояний, в которых молекула  $C_2H_2$  имеет плоские *цис*- и *транс*-конфигурации.

<sup>4</sup> Иннесу [2176] удалось также определить значения колебательных постоянных  $\omega_4^0$ ,  $\chi_{44}$  и  $q_{44}$  молекулы  $C_2H_2$  в основном электронном состоянии.

полученных для  $C_2H_2$ ,  $C_2Cl_2$ ,  $C_2HCl$ ,  $C_2DCl$ ,  $C_2Br_2$  и  $C_2J_2$ . Результаты соответствующих оценок для основных частот  $C_2HF$  оказались в хорошем согласии с экспериментальными значениями этих величин, найденными по инфракрасному спектру  $C_2HF$  [2899, 482]. Это дает основания считать, что принятые в настоящем Справочнике предположения о структуре и частотах колебаний молекул  $C_2HF$  и  $C_2F_2$  близки к действительности.

В настоящем Справочнике принимается, что в основном электронном состоянии молекулы  $C_2F_2$  и  $C_2HF$  имеют линейную структуру, как и изученные молекулы  $C_2H_2$ ,  $C_2Cl_2$ ,  $C_2HCl$ ,  $C_2Br_2$ ,  $C_2HBr$  и  $C_2J_2$ . Для  $C_2HF$  это предположение подтверждено прямыми результатами исследований спектров (см. ниже).

Длина связи  $\equiv C-H$  в  $C_2H_2$  равна 1,0585 Å [1101], в  $C_2HCl$ —1,0525 Å [4220], в  $C_2HCN$ ,  $C_2HCH_3$ ,  $C_2HCF_3$ —1,056 Å [164], т. е. изменяется в весьма узких пределах. Приведенные данные дают основание предполагать, что в пределах погрешности  $\pm 0,005$  Å длина связи  $\equiv C-H$  в  $C_2HF$  равна 1,055 Å.

Длина связи  $\equiv C-F$  в молекулах  $C_2F_2$ ,  $C_2HF$  и  $FCN$  должна иметь весьма близкие значения. Это утверждение следует из сравнения экспериментальных значений длин связей  $\equiv C-X$  ( $X=H, Cl, Br, J$ ) в молекулах типов  $HCN$ ,  $C_2X_2$ ,  $C_2HX$  и  $CH_3C_2X$ , приведенных в табл. 170.

Таблица 170

Экспериментальные значения (в Å) длин связей  $\equiv C-X$  ( $X=H, Cl, Br, J$ ) в молекулах типов  $HCN$ ,  $C_2X_2$ ,  $C_2HX$  и  $CH_3C_2X$

| $\equiv C-X$  | $HCN$       | $C_2X_2$      | $C_2HX$       | $CH_3C_2X$  |
|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------|
| $\equiv C-H$  | 1,064 [164] | 1,0585 [1101] | 1,0585 [1101] | 1,056 [164] |
| $\equiv C-Cl$ | 1,629 [164] | 1,640 [517]   | 1,632 [4220]  | 1,637 [164] |
| $\equiv C-Br$ | 1,790 [164] | 1,80 [101]    | 1,80 [517]    | 1,793 [164] |
| $\equiv C-J$  | 1,995 [164] | 2,03 [101]    | —             | 1,991 [164] |

Такое сравнение позволяет предполагать, что длина связи  $\equiv C-F$  в молекулах  $C_2F_2$ ,  $C_2HF$  и  $FCN$  одинакова в пределах  $\pm 0,01$  Å. Длина связи  $\equiv C-F$  в молекуле  $FCN$  оценивается в  $1,28 \pm 0,02$  Å (см. стр.646). Такое же значение принимается и для длины связи  $\equiv C-F$  в молекулах  $C_2F_2$  и  $C_2HF$ . Сравнение экспериментальных значений длин связей  $C-H$  в молекулах  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$  и длин связей  $C-F$  в молекулах  $C_2F_6$  и  $C_2F_4$ <sup>1</sup> подтверждает правильность принятого значения для длины связи  $\equiv C-F$  в молекулах  $C_2F_2$  и  $C_2HF$ .

Длина тройной связи  $-C\equiv C-$  мало изменяется при замещении атомов водорода в молекуле ацетилена атомами галоидов или другими группами. Согласно [1101], длина связи  $-C\equiv C-$  в молекуле  $C_2H_2$  равна 1,2047 Å. Длина связи  $-C\equiv C-$  в молекулах  $C_2HCl$  и  $CH_3C_2Cl$  на основании исследования микроволновых спектров их изотопных модификаций [4220, 164] определена равной соответственно 1,211 и 1,2069 Å. Если эти данные о длинах связей  $-C\equiv C-$  сравнить со значениями силовой постоянной растяжения связи  $-C\equiv C-$  в молекулах  $C_2H_2$ ,  $C_2HF$  и  $C_2HCl$ <sup>2</sup>, то следует признать, что длины связи  $-C\equiv C-$  в молекулах  $C_2F_2$  и  $C_2HF$  должны быть весьма близкими к  $r_{C\equiv C}$  ( $C_2H_2$ ), но несколько меньше последней. В настоящем Справочнике длина связи  $-C\equiv C-$  в молекулах  $C_2F_2$  и  $C_2HF$  принимается равной  $1,20 \pm 0,01$  Å.

Молекулы  $C_2F_2$  и  $C_2HF$ , как и молекула  $C_2H_2$ , имеют пять основных частот: три частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  валентных колебаний и две частоты деформационных (дважды вырожденных) колебаний  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ . Частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  в случае  $C_2F_2$  соответствуют симметричному и антисиммет-

<sup>1</sup>  $r_{C-H}(C_2H_6) = 1,09 \pm 0,03$  Å [517],  $r_{C-H}(C_2H_4) = 1,084 \pm 0,003$  Å [664],  $r_{C-H}(C_2H_2) = 1,0585 \pm 0,005$  Å [1101],  $r_{C-F}(C_2F_6) = 1,32 \pm 0,02$  Å [3909],  $r_{C-F}(C_2F_4) = 1,313 \pm 0,010$  Å [2327].

<sup>2</sup> Согласно проведенным расчетам, силовая постоянная связи  $-C\equiv C-$  в молекулах  $C_2H_2$ ,  $C_2HF$  и  $C_2HCl$  равна соответственно 15,34; 17,62 и  $13,27 \cdot 10^5$  дин·см<sup>-1</sup>.

ричному валентным колебаниям, сопровождающимся изменением длины связи С — F. В случае  $C_2HF$  частоте  $\nu_1$  соответствует колебание, сопровождающееся в основном растяжением связи С — Н, а частоте  $\nu_3$  — колебание, сопровождающееся растяжением связи С — F. Частоте  $\nu_2$  молекул  $C_2F_2$  и  $C_2HF$  соответствуют колебания с растяжением связи  $-C\equiv C-$ .

Молекулы  $C_2F_2$  и  $C_2HF$  принадлежат к точечным группам симметрии  $D_{\infty h}$  и  $C_{\infty v}$ , ввиду чего правила отбора для колебательных частот этих молекул разные. Если правила отбора молекулы  $C_2F_2$  аналогичны правилам отбора  $C_2H_2$  (см. стр. 595), то в случае несимметричной молекулы  $C_2HF$  все основные частоты активны как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Мидлтон и Шарки [2899] получили инфракрасный спектр поглощения газообразного фторацетилен в области  $665-6500\text{ см}^{-1}$ , а Якубович, Смирнов и Дубов [482] — в области  $665-4000\text{ см}^{-1}$ . На микрофотометрической кривой спектра  $C_2HF$ , приведенной в работе [2899], имеются девять полос средней и сильной интенсивности с центрами при 730, 951, 1058, 1150, 2110, 2230, 3355, 3875 и  $6330\text{ см}^{-1}$ . В работе [2899] отмечается, что наиболее интенсивные полосы с центрами при 3355, 2230 и  $1058\text{ см}^{-1}$  соответствуют основным частотам  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  молекулы  $C_2HF$ . Остальные полосы в спектре  $C_2HF$  Мидлтон и Шарки не интерпретировали.

Авторами Справочника до опубликования работ [2899, 482] были вычислены основные частоты молекулы  $C_2HF$  по приближенным значениям силовых постоянных<sup>1</sup>. Вычисленные таким образом значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  оказались близкими к экспериментальным значениям центров соответствующих полос инфракрасного спектра [2899]. Используя результаты этих вычислений и учитывая форму контуров полос в инфракрасном спектре  $C_2HF$ , оказалось возможным произвести отнесение остальных шести интенсивных полос в инфракрасном спектре  $C_2HF$ . Полосы с центрами при 730, 951, 1150, 2110, 3875 и  $6330\text{ см}^{-1}$  отнесены соответственно к частотам  $2\nu_5$ ,  $\nu_4 + \nu_5$ ,  $2\nu_4$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_4$  и  $2\nu_1$ .

На основании этого отнесения для основных частот молекулы  $C_2HF$  в Справочнике приняты значения, приведенные в табл. 171<sup>2</sup>. Значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  определены по центрам соответствующих полос инфракрасного спектра [2899], а значения  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  — по центрам полос обертонов  $2\nu_4$  и  $2\nu_5$ . В табл. 171 приводится также значение главного момента инерции молекулы  $C_2HF$ , вычисленное на основании приведенных выше значений структурных параметров<sup>3</sup>.

По экспериментальным значениям частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  молекулы  $C_2HF$ , приведенным в табл. 171, и уравнениям (П4.34) могут быть вычислены значения силовых постоянных  $f_{d_2}$ ,  $f_{d_3}$ ,  $f_{d_4}$ , соответствующих растяжению связей  $-C\equiv C-$  и  $\equiv C-F$  и их взаимодействию друг с другом, если фиксировать значения постоянных  $f_{d_1}$  и  $f_{d_2}$ , соответствующих растя-

<sup>1</sup> Последние были найдены на основании экспериментальных значений соответствующих силовых постоянных  $C_2H_2$ ,  $C_2HCl$ ,  $C_2J_2$  и оцененного значения силовой постоянной растяжения связи  $\equiv C-F$ .

<sup>2</sup> В 1961 г. были опубликованы результаты последующих исследований инфракрасных спектров  $C_2HF$  [986а, 21586] на призменных спектрометрах. Браун и Тайлер [986а] исследовали инфракрасный спектр  $C_2HF$  и  $C_2DF$  в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , что позволило им, помимо полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , наблюдать также полосу  $\nu_4$ . Для  $C_2HF$  в работе [986а] были определены следующие значения основных частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 3370$ ,  $\nu_2 = 2245$ ,  $\nu_3 = 1064$ ,  $\nu_4 = (370)$ ,  $\nu_5 = 584$ . Значение частоты  $\nu_4$  Браун и Тайлер оценили на основании значений  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , определенных по микроволновому спектру [4029] (см. третье примечание), и значения  $\nu_5$ . Хант и Вильсон [21586] исследовали инфракрасные спектры  $C_2HF$ ,  $C_2HCl$ ,  $C_2HBr$  и их дейтерозамещенных в области  $250-3500\text{ см}^{-1}$ . Для  $C_2HF$  в работе [21586] были получены следующие значения основных частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 3355$ ,  $\nu_2 = 2255$ ,  $\nu_3 = 1055$ ,  $\nu_4 = 367$ ,  $\nu_5 = 578$ . Значения основных частот молекулы  $C_2HF$ , полученные в работах [986а, 21586], близки к значениям этих величин, принятым в табл. 171.

<sup>3</sup> В 1960 г. было опубликовано сообщение Тайлера и Шеридана [4029] о результатах исследования микроволнового спектра шести изотопных модификаций молекулы  $C_2HF$ . Этими авторами были найдены следующие значения структурных параметров молекулы  $C_2HF$ :  $r_{C\equiv C} = 1,198$ ,  $r_{C-H} = 1,053$ ,  $r_{C-F} = 1,279\text{ \AA}$ , которые они в пределах погрешности  $\pm 0,005\text{ \AA}$  отождествили с равновесными значениями соответствующих длин связей. Таким образом, в работе [4029] были подтверждены значения структурных параметров молекулы  $C_2HF$ , оцененные авторами настоящего Справочника. Найденному Тайлером и Шериданом значению  $B_0(C_2HF) = 9706,19\text{ Мгц}$  соответствует  $I = 8,645 \cdot 10^{-39}\text{ г}\cdot\text{см}^2$ , что находится в близком согласии со значением  $I(C_2HF)$ , принятым в табл. 171. В микроволновых спектрах  $C_2HF$  и  $C_2DF$  Тайлер и Шеридан [4029] наблюдают также вращательные переходы в колебательных состояниях  $(0, 0, 0, 1, 0)$  и  $(0, 0, 0, 0, 1)$ , что позволило им по  $l$ -удвоению соответствующих спектральных линий определить приближенные значения частот  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и постоянных  $\alpha_4$  и  $\alpha_5$  молекул  $C_2HF$  и  $C_2DF$ . Для частот  $C_2HF$  в работе [4029] были получены явно завышенные значения:  $\nu_4 = 430$  и  $\nu_5 = 650\text{ см}^{-1}$ .

жению связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  и взаимодействию связей  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $\equiv\text{C}-\text{H}$ . Принимая, что постоянные  $f_{d_1}$  и  $f_{d_1d_2}$  молекулы  $\text{C}_2\text{HF}$  равны соответствующим постоянным  $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $f_{d_1} = 5,90$ ,  $f_{d_1d_2} = -0,302 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , получаем  $f_{d_2} = 17,62$ ,  $f_{d_3} = 7,79$  и  $f_{d_2d_3} = 1,005 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вычисления по уравнениям (П4. 34), основанные на приведенных в табл. 171 значениях частот деформационных колебаний  $\nu_4$  и  $\nu_5$  с использованием принятых значений структурных параметров молекулы  $\text{C}_2\text{HF}$ , приводят к следующим значениям силовых постоянных  $f_{\alpha_1}$  и  $f_{\alpha_2}$ :  $f_{\alpha_1} = 0,256$ ,  $f_{\alpha_2} = 0,190 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Таблица 171

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{C}_2\text{HF}$  и  $\text{C}_2\text{F}_2$

| Молекула               | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4(2)$ | $\nu_5(2)$ | $I$                                    | $\sigma$ |
|------------------------|------------------|---------|---------|------------|------------|--|----------|
|                        | $\text{см}^{-1}$ |         |         |            |            | $10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ |          |
| $\text{C}_2\text{HF}$  | 3355             | 2230    | 1058    | 365        | 575        | 8,7                                    | 1        |
| $\text{C}_2\text{F}_2$ | 2400             | 800     | 1350    | 450        | 200        | 23,7                                   | 2        |

Если принять силовые постоянные молекулы  $\text{C}_2\text{F}_2$  равными соответствующим силовым постоянным молекулы  $\text{C}_2\text{HF}$  и провести вычисления по уравнениям (П4.35), то для основных частот молекулы  $\text{C}_2\text{F}_2$  получим следующие значения (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 2366$ ,  $\nu_2 = 781$ ,  $\nu_3 = 1340$ ,  $\nu_4 = 480$ ,  $\nu_5 = 190$ . За исключением  $\nu_1$ , приведенные значения частот близки к значениям основных частот  $\text{C}_2\text{F}_2$ , принятым в первом издании Справочника на основании приближенной оценки силовых постоянных ( $\nu_1 = 2550$ ,  $\nu_2 = 780$ ,  $\nu_3 = 1400$ ,  $\nu_4 = 475$ ,  $\nu_5 = 180 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку погрешности вычисленных значений частот валентных колебаний  $\text{C}_2\text{F}_2$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) порядка  $\pm 100 \text{ см}^{-1}$ , а частот деформационных колебаний ( $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ) — порядка  $\pm 50 \text{ см}^{-1}$ , в настоящем Справочнике приняты округленные значения основных частот  $\text{C}_2\text{F}_2$ , приведенные в табл. 171. В этой таблице приведено также принятое в Справочнике значение главного момента инерции молекулы  $\text{C}_2\text{F}_2$ , основанное на указанных выше предположениях о структуре этой молекулы.

## § 79. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HF}$  и  $\text{C}_2\text{F}_2$ , вычисленные в интервале температур  $293,15 - 6000^\circ \text{ К}$  для соответствующих идеальных газов, приведены в табл. 212, 217 и 215 II тома Справочника. Для  $\text{C}_2\text{H}_2$  в табл. 417 (II) приведены значения вириальных коэффициентов и их производных.

$\text{C}_2\text{H}_2$ . Термодинамические функции газообразного ацетилена, приведенные в табл. 212 (II), вычислены с учетом ангармоничности колебаний и центробежного растяжения молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  на основании метода Гордона (см. формулы (II.195), (II.196)) по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 169. Возбужденные электронные состояния  $\text{C}_2\text{H}_2$  в расчетах не учитывались, поскольку влияние этих состояний на значения термодинамических функций  $\text{C}_2\text{H}_2$  намного меньше погрешности последних. Колебательные составляющие  $\text{C}_2\text{H}_2$ , соответствующие деформационному колебанию с частотой  $\nu_4$ , а также величины  $\bar{\nu}_4$ ,  $\bar{\nu}_4^2$ ,  $\bar{s}_4$  и  $\bar{s}_4^2$  вычислялись непосредственным суммированием по формулам Гордона для вырожденных колебаний. При этом значения  $G_0(0, 0, 0, \nu_4, 0)$  определялись, согласно данным табл. 169, с учетом кубического члена  $y_{444} \cdot \nu_4^3$ . Максимальное значение колебательного квантового числа  $\nu_4$  принималось равным 16 на основании решения уравнения вида (I.146). Прочие колебательные составляющие определялись обычным путем по таблицам термодинамических функций гармонического осциллятора и поправок на ангармоничность колебаний. Значения постоянных в уравнениях (II.195), (II.196), (II.247) и (II.248), вычисленные по принятым в табл. 169 значениям молекулярных постоянных, приведены в табл. 172.

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $C_2H_2^a$ 

| Постоянная         | Значение                                      | Постоянная | Значение               | Постоянная       | Значение               | Постоянная       | Значение                 |
|--------------------|---|------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|--------------------------|
| $\theta_1$         | 4923,34, град                                 | $a_2$      | $5,397 \cdot 10^{-3}$  | $c_{14}$         | $-21,00 \cdot 10^{-6}$ | $y_{15} \cdot T$ | 16,906, град             |
| $\theta_2$         | 2862,67, град                                 | $a_3$      | $4,666 \cdot 10^{-3}$  | $c_{15}$         | $-21,99 \cdot 10^{-6}$ | $y_{23} \cdot T$ | 1,986, град              |
| $\theta_3$         | 4795,93, град                                 | $a_4$      | $-1,785 \cdot 10^{-3}$ | $c_{23}$         | $50,36 \cdot 10^{-6}$  | $y_{24} \cdot T$ | 8,849, град              |
| $\theta_5$         | 1052,19, град                                 | $a_5$      | $-1,870 \cdot 10^{-3}$ | $c_{24}$         | $-19,27 \cdot 10^{-6}$ | $y_{25} \cdot T$ | 1,223, град              |
| $x_{11}$           | $7,037 \cdot 10^{-3}$                         | $b_{11}$   | $34,59 \cdot 10^{-6}$  | $c_{25}$         | $-20,18 \cdot 10^{-6}$ | $y_{34} \cdot T$ | 13,035, град             |
| $x_{22}$           | $3,981 \cdot 10^{-3}$                         | $b_{22}$   | $29,13 \cdot 10^{-6}$  | $c_{34}$         | $-16,66 \cdot 10^{-6}$ | $y_{35} \cdot T$ | 8,244, град              |
| $x_{33}$           | $7,707 \cdot 10^{-3}$                         | $b_{33}$   | $21,77 \cdot 10^{-6}$  | $c_{35}$         | $-17,45 \cdot 10^{-6}$ | $y_{45} \cdot T$ | 18,201, град             |
| $x_{55}$           | $3,104 \cdot 10^{-3}$                         | $b_{44}$   | $3,19 \cdot 10^{-6}$   | $c_{45}$         | $6,675 \cdot 10^{-6}$  | $y_{14} \cdot T$ | -0,1102, град            |
| $q_0 \cdot T^{-1}$ | 0,59072, град <sup>-1</sup>                   | $b_{55}$   | $3,50 \cdot 10^{-6}$   | $y_{12} \cdot T$ | 24,373, град           | $y_{15} \cdot T$ | -5,275, град             |
| $d_0 \cdot T^{-1}$ | $1,004 \cdot 10^{-6}$ ,<br>град <sup>-2</sup> | $c_{12}$   | $63,48 \cdot 10^{-6}$  | $y_{13} \cdot T$ | 142,455, град          | $C_\Phi$         | 0,0093,<br>кал/моль·град |
| $a_1$              | $5,881 \cdot 10^{-3}$                         | $c_{13}$   | $54,88 \cdot 10^{-6}$  | $y_{14} \cdot T$ | 23,682, град           | $C_S$            | 6,9647,<br>кал/моль·град |

<sup>a</sup> Колебательные составляющие термодинамических функций, соответствующие частоте  $\nu_4$ , вычислялись непосредственным суммированием.

Погрешности значений термодинамических функций  $C_2H_2$ , приведенных в табл. 212 (II), при  $T \leq 1500^\circ K$  обусловлены преимущественно неточностью принятых значений колебательных постоянных. При более высоких температурах погрешности обусловлены также приближенным методом расчета и, в частности, учетом ограничения по  $J$ , а также пренебрежением в разложениях  $Q_{\text{кол.вр}}^{(X)}$  по степеням колебательных квантовых чисел членами, пропорциональными третьей и более высоким степеням последних. Суммарные погрешности значений  $\Phi_T^*$  ацетилена при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ K$  оцениваются соответственно в 0,01; 0,2 и 0,5 кал/моль·град.

Термодинамические функции ацетилена вычислялись во многих работах и приведены в ряде справочников и монографий. В табл. 173 перечислены работы, в которых проводились вычисления термодинамических функций  $C_2H_2$  по молекулярным постоянным, а также указаны справочники и монографии, в которых приведены результаты соответствующих расчетов.

Из табл. 173 следует, что в большей части работ термодинамические функции  $C_2H_2$  вычислялись в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор (г. о. — ж. р.). Термодинамические функции  $C_2H_2$  с учетом ангармоничности колебаний, колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения были вычислены Гордоном [1803, 1809] и Уагманом, Килпатриком, Питчером и Россини [4121]. В справочнике [426] Фростом были сопоставлены значения  $\Phi_T^*$ , вычисленные в работах [2331, 431] в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор, со значениями  $\Phi_T^*$ , вычисленными в работе [1809] с учетом ангармоничности колебаний. Это сопоставление показало, что при  $T \leq 1000^\circ K$  влияние ангармоничности колебаний на значения термодинамических функций  $C_2H_2$  несущественно. При  $2800^\circ K$  вклад ангармоничности колебаний в значение  $\Phi_{2800}^*$  составляет примерно 0,5 кал/моль·град.

Учет ангармоничности колебаний и других отклонений от модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор в работе [1809] был выполнен по методу Гордона, а в работе Уагмана и др. [4121] — по методу Майера и Гепперт-Майер. Константы ангармоничности  $C_2H_2$ , принятые в работах [1809, 4121], были вычислены авторами этих работ по недостаточно полным и неточным данным работ [2833, 1630, 4342] о частотах колебаний молекулы  $C_2H_2$  и без учета резонанса Дарлинга — Деннисона между колебательными состояниями. Поэтому отдельные значения констант ангармоничности  $C_2H_2$ , принятые в работах

[1809, 412], сильно отличаются от значений соответствующих величин, принятых в настоящем Справочнике. Однако совокупность этих констант позволяла приближенно учесть влияние ангармоничности колебаний на значения термодинамических функций. Поэтому, несмотря на значительные отличия в принятых значениях молекулярных постоянных, термодинамические функции  $C_2H_2$ , вычисленные Гордоном [1809], незначительно отличаются от приведенных в табл. 212 (II).<sup>1</sup> В то же время значения термодинамических функций  $C_2H_2$ , полученные в работе [4121], существенно отличаются от приведенных в табл. 212 (II). Расхождения между ними увеличиваются с возрастанием температуры и достигают  $0,311 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $\Phi_{1500}^*$ . Следует отметить, что значения термодинамических функций  $C_2H_2$ , полученные в работе [4121], меньше вычисленных в приближении модели гармонический осциллятор—жесткий ротатор. Это свидетельствует о том, что методика учета ангармоничности колебаний  $C_2H_2$ , использованная авторами работы [4121], неудовлетворительна или в этой работе допущены ошибки.

В первом издании Справочника термодинамические функции газообразного ацетилена вычислялись в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Вследствие этого между значениями термодинамических функций  $C_2H_2$ , приведенными в табл. 212 (II) и в первом издании Справочника, имеются расхождения, достигающие для  $\Phi_T^*$   $0,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $T = 6000^\circ \text{K}$ .

Таблица 173

Сводка данных о расчетах термодинамических функций газообразного ацетилена

| Авторы                              | Год публикации | Термодинамические функции  | Метод расчета          | Справочники и монографии            |
|-------------------------------------|----------------|--|------------------------|-------------------------------------|
| Кассель [2331] <sup>a</sup>         | 1933           | $S_{298,15}^\circ, H_{291}^\circ - H_0^\circ, \Phi_T^*$ для $T = 300-3000^\circ \text{K}$    | г.о.—ж.р.              | [426]                               |
| Брайант [1000] <sup>b</sup>         | 1933           | $C_p^\circ$ для $T = 300-2000^\circ \text{K}$  | » »                    | —                                   |
| Фрост [431] <sup>a</sup>            | 1935           | $S_{300}^\circ, \Phi_T^*$ для $T = 300-3000^\circ \text{K}$                                  | » »                    | [426]                               |
| Гордон [1803]                       | 1935           | $\Phi_{1000}^*$  | Гордона                | —                                   |
| Юсти, Людер [2315]                  | 1935           | $C_p^\circ$ для $T = 0-1000^\circ \text{C}$  | г.о.—ж.р.              | [455, 2312]                         |
| Фрост [432]                         | 1936           | $C_p^\circ$ для $T = 300-1500^\circ \text{K}$  | » »                    | [425]                               |
| Глоклер, Морелл [1780] <sup>b</sup> | 1936           | $\Phi_T^*$ для $T = 273,2-700^\circ \text{K}$  | » »                    | [4384]                              |
| Эйкен, Бертрам [1499]               | 1936           | $C_v^\circ$ для $T = 0-300^\circ \text{C}$   | » »                    | [425]                               |
| Гордон [1809]                       | 1938           | $S_{298,16}^\circ, \Phi_T^*$ для $T = 298,16-2800^\circ \text{K}$                            | Гордона                | [426, 4384]                         |
| Уагман и др. [4121] <sup>г</sup>    | 1945           | $\Phi_T^*, S_T^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ, C_p^\circ$ для $T = 298,16-1500^\circ \text{K}$ | Майера и Гепперт-Майер | [3680, 3426, 3507, 4384, 119, 119а] |
| Первое издание Справочника [420]    | 1956           | $\Phi_T^*, S_T^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ$ для $T = 298,16-6000^\circ \text{K}$            | г.о.—ж.р.              | —                                   |
| Крѣпелин и др. [2489]               | 1958           | $\Phi_T^*$ для $T = 1000-6000^\circ \text{K}$  | » »                    | —                                   |

<sup>a</sup> Термодинамические функции  $C_2H_2$  вычислены с учетом составляющих ядерного спина.

<sup>b</sup> Результаты вычислений представлены в форме эмпирического уравнения.

<sup>в</sup> Вычислены также значения  $\Phi_T^*$  дейтерозамещенных ацетилена ( $C_2HD$ ,  $C_2D_2$ ).

<sup>г</sup> Плюстер и Рид [3266] продолжили расчеты Уагмана и др. [4121] для  $\Phi_T^*$  до  $3000^\circ \text{K}$ .

В табл. 173 указаны справочники, в которых приводятся (с небольшими дополнениями) значения термодинамических функций  $C_2H_2$ , вычисленные в оригинальных работах. Термо-

<sup>1</sup> Максимальное различие не превосходит  $\pm 0,06 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

динамические функции газообразного ацетилена приводятся также в справочниках [2363, 137]. Келли [2363] приводит значения  $H_T^\circ - H_{298,16}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298,16}^\circ$  для  $T = 400-2000^\circ \text{K}$ , вычисленные по эмпирическим формулам, основанным на расчетах Касселя [2331] и Уагмана и др. [4121]. В справочнике [137], составленном Вукаловичем и др., приводятся значения теплоемкости, энтальпии и энтропии ацетилена в интервале температур  $0-1200^\circ \text{C}$ , основанные на расчетах Уагмана и др. [4121].

Энтропия ацетилена по измерениям теплоемкости при низких температурах не определялась.

**C<sub>2</sub>HF, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразного фторацетилена и дифторацетилена, приведенные в табл. 217 (II) и 215 (II), вычислены по уравнениям (II.243), (II.244) в приближении модели гармонической осциллятор—жесткий ротатор на основании значений молекулярных постоянных, принятых в табл. 171. В табл. 174 приведены значения постоянных для расчета термодинамических функций C<sub>2</sub>HF и C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Таблица 174

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных C<sub>2</sub>HF и C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

| Вещество                      | $\theta_1$ (1) | $\theta_2$ (1) | $\theta_3$ (1) | $\theta_4$ (2) | $\theta_5$ (2) | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|---------|
|                               | град           |                |                |                |                |          |         |
| C <sub>2</sub> HF             | 4827           | 3209           | 1522           | 525            | 827            | 5,5295   | 12,4850 |
| C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | 3453           | 1151           | 1942           | 647            | 288            | 7,1648   | 14,1203 |

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций C<sub>2</sub>HF и C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> обусловлены применением приближенной методики расчета и неточностью принятых значений молекулярных постоянных. Ввиду того, что экспериментальные данные об основных частотах молекулы C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> отсутствуют, погрешности термодинамических функций C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> существенно больше, чем C<sub>2</sub>HF. Погрешности значений  $\Phi_T^*$  фторацетилена при  $T = 298,15; 3000$  и  $6000^\circ \text{K}$  оцениваются соответственно в 0,1; 1,0 и 1,5 кал/моль·град и дифторацетилена — в 0,5; 2,5 и 3,0 кал/моль·град.

Термодинамические функции C<sub>2</sub>HF ранее не вычислялись. Термодинамические функции C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> вычислялись при подготовке первого издания Справочника. Различия в значениях термодинамических функций C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, приведенных в первом издании Справочника и в табл. 215 (II), составляют примерно 0,2 кал/моль·град при  $T < 1000^\circ \text{K}$  и около 0,05 кал/моль·град при  $T = 6000^\circ \text{K}$ . Они обусловлены различиями в принятых значениях молекулярных и физических постоянных.

## § 80. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (газ).** Теплоту сгорания ацетилена измеряли Бергло [784, 796], Томсен [3983] и Микстер [2927]. Результаты этих измерений согласуются между собой в пределах экспериментальной погрешности ( $\pm 1 - \pm 2$  ккал/моль). Значительно более точными являются данные Микстера [2927] для теплоты термического разложения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Основываясь на этих данных, Быховский и Россини [813] вычислили  $\Delta H_{291}^\circ f$  (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, газ) = 53,9 ккал/моль.

В 1938 г. Конн, Кистяковский и Смит [1161, 1162] определили теплоту гидрирования ацетилена при  $355^\circ \text{K}$ . Россини и др. [4121, 3507] пересчитали экспериментальные данные Микстера [2927] и Конна, Кистяковского и Смита [1162, 1161] и получили  $\Delta H_{298,15}^\circ f$  (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, газ) =  $54,194 \pm 0,190$  ккал/моль. Эта величина была принята в справочниках [3507, 3508, 4384, 3426, 249]. В настоящем Справочнике на основании данных работ [2927, 1161, 1162, 4121] принято значение

$$\Delta H_{298,15}^\circ f (\text{C}_2\text{H}_2, \text{газ}) = 54,2 \pm 0,2 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(C_2H_2) = 388,14 \pm 0,9 \text{ ккал/моль.}$$

$C_2HF$  (газ),  $C_2F_2$  (газ). Значения теплот образования  $C_2HF$  и  $C_2F_2$  оценивались двумя методами: по средним энергиям разрыва связи и по методу Хараша.

При расчете по первому методу необходимо определить средние энергии разрыва связей  $\equiv C-F$ ,  $\equiv C-H$  и  $-C\equiv C-$  во фторзамещенных ацетилене. Ввиду того, что связи  $\equiv C-H$  и  $\equiv C-F$  в молекулах HCN, FCN,  $C_2H_2$ ,  $C_2HF$  и  $C_2F_2$  аналогичны (см. § 84 и 78), средние энергии разрыва связей  $\equiv C-H$  и  $\equiv C-F$  во фторзамещенных ацетилене приняты равными энергиям диссоциации этих связей в соответствующих цианидах<sup>1</sup>. Такое допущение позволяет вычислить энергию разрыва связи  $-C\equiv C-$  в ацетилене  $E(C\equiv C) = 173 \text{ ккал/моль}$  и, соответственно, значения теплот образования  $C_2HF$  и  $C_2F_2$ :  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2HF, \text{ газ}) = +5 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_2, \text{ газ}) = -43 \text{ ккал/моль}$  с погрешностями порядка  $\pm 15 \text{ ккал/моль}$ .

При использовании методики Хараша значения тепловых поправок на тройную связь и фтор были приняты согласно работе [468]. Вычисленным значениям теплот сгорания  $\Delta H_{c_{298,15}}(C_2HF, \text{ газ}) = -252 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta H_{c_{298,15}}(C_2F_2, \text{ газ}) = -203 \text{ ккал/моль}$  соответствуют значения  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2HF, \text{ газ}) = +5 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_2, \text{ газ}) = -45 \text{ ккал/моль}$ , близкие к найденным выше по энергиям связи. Расчет теплот сгорания

Таблица 175

Принятые значения (в ккал/моль) термодимических величин  $C_2H_2$ ,  $C_2HF$  и  $C_2F_2$  в газообразном состоянии

| Вещество | $D_0$   | $\Delta H^\circ_f{}_0$ | $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}$ | $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|----------|---------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $C_2H_2$ | 388 140 | 54 294                 | 54 201                        | 54 200                        | 2341                           | 2393                           |
| $C_2HF$  | 404 513 | 4 789                  | 4 993                         | 5 000                         | 2682                           | 2744                           |
| $C_2F_2$ | 421 755 | -45 585                | -45 015                       | -45 000                       | 3093                           | 3164                           |

соединений ацетиленового ряда по методу Хараша показывает, что отклонения расчетных значений от соответствующих экспериментальных значений не превышают  $\pm 6 \text{ ккал/моль}$ .

На основании проведенных оценок для теплот образования  $C_2HF$  и  $C_2F_2$  в Справочнике приняты следующие значения<sup>2</sup>:

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2HF, \text{ газ}) = 5 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(C_2F_2, \text{ газ}) = -45 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

которым соответствуют

$$D_0(C_2HF) = 404,513 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(C_2F_2) = 421,755 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> Согласно принятым в настоящем Справочнике данным  $D_0(H-CN) = 110,4 \pm 5$  и  $D_0(F-CN) = 125 \pm 10 \text{ ккал/моль}$ .

<sup>2</sup> В первом издании Справочника теплота образования  $C_2F_2$  была принята равной нулю на основании весьма грубой экстраполяции теплот образования  $C_2F_6$  и  $C_2F_4$ .

# ПРОСТЕЙШИЕ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ФТОР- И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ

(CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F, CHF, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, CCl, CCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>)

В настоящей главе рассматриваются термодинамические свойства некоторых наиболее простых радикалов — продуктов диссоциации метана, его фтор- и хлорзамещенных, а также ацетилена и его фторзамещенных. Можно предполагать, что отсутствие данных по другим радикалам, в том числе содержащим два и более атомов углерода, не должно серьезно повлиять на точность термодинамических расчетов, так как стабильность радикалов, не рассмотренных в Справочнике, сравнительно мала. Нужно отметить, что даже рассматриваемые в Справочнике радикалы в большинстве малостабильные соединения, а остальные радикалы, за исключением, быть может, CBr<sub>3</sub>, CJ<sub>3</sub>, CBr<sub>2</sub> и CJ<sub>2</sub>, еще менее стабильны. В частности, можно ожидать, что радикалы, содержащие одновременно галоид и водород, должны легко распадаться на углерод в твердом состоянии, галоидоводород и другие продукты разложения.

## § 81. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

СН. Основным электронным состоянием молекулы СН является состояние X<sup>2</sup>Π<sup>1</sup>. В результате многочисленных исследований, выполненных различными авторами [2061, 1854, 1694, 1520, 1695, 3349, 4051, 1424, 2394, 2476, 3707, 3104], в спектре СН идентифицировано три системы полос: A<sup>2</sup>Δ — X<sup>2</sup>Π, B<sup>2</sup>Σ — X<sup>2</sup>Π и C<sup>2</sup>Σ — X<sup>2</sup>Π. Все три системы наблюдались в спектрах испускания различных углеводородных пламен и в спектре поглощения (при исследовании взрывного горения ацетилена [3103а, 3104], при фотоллизе диазметана [3460а], а также в спектре поглощения пульсирующего разряда в атмосфере инертного газа с добавками C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> [832а]).

Поскольку в рабстах, выполненных до 1950 г., исследовались лишь полосы, связанные с переходами между первыми двумя колебательными уровнями различных электронных состояний, Герцберг [2020] на основании найденных Геро [1695] величин ΔG<sub>1/2</sub> для СН и CD вычислил, применяя изотопные соотношения, значения колебательных постоянных метина в основном состоянии X<sup>2</sup>Π (ω<sub>e</sub> = 2861,6 и ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> = 64,3 см<sup>-1</sup>) и в трех возбужденных электронных состояниях. Вычисленные Герцбергом [2020] значения ω<sub>e</sub> и ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> рекомендуются в справочнике [649].

В 1952 г. была опубликована работа Дьюри [1424], который исследовал спектр испускания СН, применив в качестве источника излучения водородно-кислородное пламя с небольшими добавками углеводородов. На основании анализа полос 1—0, 1—1 и 1—2 системы A<sup>2</sup>Δ — X<sup>2</sup>Π Дьюри получил следующие значения колебательных постоянных СН в состоянии X<sup>2</sup>Π : ω<sub>e</sub> = 2844 и ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> = 62,5 см<sup>-1</sup>. Хачкурузов [436], сравнив колебательные постоянные двухатомных гидридов элементов второго периода, показал, что значения постоянных, полученные Дьюри, менее надежны, чем значения, рекомендованные Герцбергом [2020] и принятые в справочнике [649].

Это заключение нашло подтверждение в последующей работе Кисс и Бройда [2394], которые проанализировали полосы 0—1 и 1—2 системы A<sup>2</sup>Δ — X<sup>2</sup>Π молекулы СН. Источником излучения служило ацетилено-кислородное пламя. Спектр фотографировался в пер-

<sup>1</sup> До опубликования работ Портера [3300] и Норриша, Портера и Треша [3103а, 3104], в которых был впервые получен спектр поглощения СН, некоторые авторы высказывали предположение, что основным состоянием радикала СН является состояние <sup>4</sup>Σ (см. [142, 1667]).

вом порядке решетки. Волновые числа линий измерялись с точностью  $\pm 0,07 \text{ см}^{-1}$ . В каждой полосе было найдено по 12 ветвей, характерных для  ${}^2\Delta - {}^2\Pi$  перехода. Анализ вращательной структуры полос 0—1 и 1—2 проводился с использованием формул Хилла и Ван-Флека для энергии вращательных уровней дублетных состояний. Постоянная спин-орбитальной связи состояния  $X^2\Pi$  была найдена равной  $27,3 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, связь в основном состоянии СН близка к случаю Гунда *b*. Расщепление в возбужденном состоянии  $A^2\Delta$  оказалось ничтожно малым (приблизительно  $1 \text{ см}^{-1}$ ).

Анализ полос 0—1 и 1—2 вместе с результатами исследования полос 0—0, 1—1 и 2—2, выполненного Геро [1695], позволил авторам [2394] уточнить значения молекулярных постоянных СН в состояниях  $X^2\Pi$  и  $A^2\Delta$ .

Кисс и Бройда [2394] оценивают точность найденных ими значений постоянных  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  и  $B_e$  для состояния  $X^2\Pi$  соответственно равными  $\pm 1,0$ ,  $\pm 0,05$  и  $\pm 0,010 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что эти величины характеризуют только неточность экспериментальных данных. Общая неопределенность в значениях колебательных постоянных, очевидно, значительно выше, так как они получены в результате изучения переходов на три нижних уровня колебательной энергии основного состояния. Линейная экстраполяция колебательных уровней состояния  $X^2\Pi$  по постоянным, полученным в работе [2394], приводит к диссоциационному пределу  $30\,508 \text{ см}^{-1}$ , который удовлетворительно согласуется с величиной  $D_0(\text{СН}) = 27\,989 \text{ см}^{-1}$ , найденной в результате исследования преддиссоциации в спектре СН.

В настоящем Справочнике принимаются молекулярные постоянные СН в состояниях  $X^2\Pi$  и  $A^2\Delta$ , найденные в работе Кисс и Бройда [2394], и постоянные в состояниях  $B^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma$ , рекомендуемые Герцбергом [2020] на основании работы Геро [1695]. Эти постоянные приводятся в табл. 176.

CF. Исследования спектров испускания [556, 557, 2756, 55, 268] и поглощения [2778] фтористого метана показали, что основным электронным состоянием молекулы CF является состояние  $X^2\Pi_r$ . В спектре CF известны две системы полос:  $A^2\Sigma - X^2\Pi$  и  $B^2\Sigma - X^2\Pi$ , расположенные в области 1950—2350 Å.

Впервые молекулярные постоянные CF были определены Андрусом и Барроу [556, 557]. В работах [556, 557] спектр CF был получен на призменных приборах малой и средней дисперсии при использовании в качестве источника излучения разряда в парах фторированных углеводородов. В системе  $A^2\Sigma - X^2\Pi$  Андрус и Барроу наблюдали полосы 1—0, 0—0, 0—1 и 1—1 с разрешенной вращательной структурой, анализ которой позволил найти значения вращательных постоянных CF в состояниях  $X^2\Pi$  и  $A^2\Sigma$ . Анализ колебательной структуры системы  $A^2\Sigma - X^2\Pi$  не надежен, так как канты полос 1—0 и 0—0 размыты из-за наложения линий других полос. В системе  $B \rightarrow X$  Андрус и Барроу идентифицировали 18 полос ( $v'' \leq 3$ ,  $v' \leq 6$ ), образующих пять секвенций. На основании результатов измерений положения кантов этих полос и расстояний между кантами различных ветвей Андрус и Барроу нашли приближенные значения колебательных и вращательных постоянных CF в состоянии *B*. Поскольку вращательная структура полос системы  $B \rightarrow X$  в работе [557] не была разрешена, тип состояния *B* определить не удалось. Найденные Андрусом и Барроу значения молекулярных постоянных CF в состояниях  $X^2\Pi$ ,  $A^2\Sigma$  и *B* приведены в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Для уточнения типа состояния *B* и вращательных постоянных CF в этом состоянии спектр молекулы CF в области 1970—2100 Å был вновь исследован Татевским, Кузяковым и др. [55]. В качестве источника возбуждения использовался импульсный разряд в токе паров  $\text{CF}_4$ . Спектр в области 2000—2075 Å фотографировался на спектрографе ДФС-3 с дисперсией 2 Å/мм, а в области  $\lambda < 2000 \text{ Å}$  — на спектрографе ДФС-5 с дисперсией 3 Å/мм.

Авторы [55] выполнили анализ вращательной структуры полос 0—0 и 1—0 системы  $B - X$ . На основании того, что наиболее интенсивными ветвями исследуемых полос являются *Q*-ветви, а формулы для *Q*-ветвей системы полос  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  удовлетворительно описывают положения линий этих ветвей, авторы [55] пришли к выводу, что верхнее состояние изучаемых полос является состоянием типа  ${}^2\Sigma$ . Найденные в работе [55] значения вращательных постоянных в состоянии  $B^2\Sigma$  практически совпадают с постоянными, рекомендуемыми Андрусом и Барроу [557]. В табл. 176 приводятся принятые в настоящем Справочнике колебательные и вращательные постоянные молекулы CF, найденные Андрусом и Барроу

Принятые значения молекулярных постоянных СН, СF и ССl

| Молекула | Состояние      | $T_e$          | $\omega_e$          | $\omega_e x_e$     | $B_e$                | $\alpha_1$ | $D_e$                 | $r_e$               |
|----------|----------------|----------------|---------------------|--------------------|----------------------|------------|-----------------------|---------------------|
|          |                | $см^{-1}$      |                     |                    |                      |            |                       |                     |
| СН       | $X^2\Pi_r$     | 0 <sup>а</sup> | 2868,5              | 64,4               | 14,448               | 0,530      | $1,43 \cdot 10^{-3б}$ | 1,1198              |
|          | $A^2\Delta$    | 23151,8        | 2943,0              | 99,3               | 14,930               | 0,696      | $1,47 \cdot 10^{-3б}$ | 1,1026              |
|          | $B^2\Sigma^-$  | 25949          | 2542,5 <sup>г</sup> | 373,8 <sup>г</sup> | 12,887               | 0,485      | $2,18 \cdot 10^{-3}$  | 1,1861              |
|          | $C^2\Sigma^+$  | 31821          | 2824,1 <sup>г</sup> | 105,8 <sup>г</sup> | 14,629               | 0,744      | $1,55 \cdot 10^{-3}$  | 1,1132              |
| СF       | $X^2\Pi_r$     | 0 <sup>д</sup> | 1308,4              | 10,86              | 1,4190               | 0,0190     | $6,7 \cdot 10^{-6}$   | 1,2708              |
|          | $A^2\Sigma$    | 42705          | 1764                | 22 <sup>е</sup>    | 1,7277               | 0,0260     | $6,8 \cdot 10^{-6}$   | 1,1516              |
|          | $B^2\Sigma$    | 49452          | 1191,0              | 19,4 <sup>ж</sup>  | 1,323                | 0,027      | $6,21 \cdot 10^{-6}$  | 1,318               |
| ССl      | $X^2\Pi_{1/2}$ | 0 <sup>з</sup> | 875,1               | 7,0                | 0,69363 <sup>и</sup> | 0,00672    | $1,88 \cdot 10^{-6к}$ | 1,6452 <sup>л</sup> |
|          | $X^2\Pi_{3/2}$ |                |                     |                    | 0,6976 <sup>и</sup>  | 0,00678    | $1,89 \cdot 10^{-6к}$ |                     |
|          | $B^2\Delta^M$  | 36003,92       | 860                 | 7,5                | 0,70620 <sup>и</sup> | —          | $1,84 \cdot 10^{-6к}$ | 1,6344 <sup>л</sup> |

<sup>а</sup>  $A = 27,3 см^{-1}$ .<sup>б</sup>  $\beta_1 = 2,6 \cdot 10^{-5} см^{-1}$ .<sup>в</sup>  $\beta_1 = 6,4 \cdot 10^{-5} см^{-1}$ .<sup>г</sup> Рассчитано Герцбергом по изотопным соотношениям на основании известных значений  $\Delta G_{1/2}$  для СН и СD.<sup>д</sup>  $A = 77 см^{-1}$ .<sup>е</sup> Так как для состояния  $A^2\Sigma$  известно только  $\Delta G_{1/2}$ , значение  $\omega_e x_e$ , приведенное в таблице, оценено по соотношению (1.38).<sup>ж</sup>  $\omega_e y_e = -0,4 см^{-1}$ .<sup>з</sup>  $A = 134,92 см^{-1}$ .<sup>и</sup> Приведено значение  $B_0$ .<sup>к</sup> Приведено значение  $D_0$ .<sup>л</sup> Приведено значение  $r_0$ .<sup>м</sup> Возможно существование состояния  $^2\Sigma$  с энергией возбуждения, меньшей  $36000 см^{-1}$  (см. [4102а]).

[557], за исключением вращательных постоянных СF в состоянии  $B^2\Sigma$ , которые приняты по работе Татевского, Кузякова и др. [55]<sup>1</sup>.

**ССl.** Основным электронным состоянием молекулы ССl является состояние  $X^2\Pi_r$ . С молекулой ССl связаны серия полос, расположенных в области от 2710 до 2940 Å. Эти полосы наблюдались как в спектре испускания [55, 269, 269а, 269б, 579, 580, 2124, 2247, 2756, 4090, 1819, 4102а], так и в спектре поглощения [4102а]. Полосы ССl имеют весьма сложную структуру, поэтому интерпретация их связана со значительными трудностями. Анализ колебательной структуры полос ССl проводился рядом авторов [579, 580, 2124, 55, 269, 269б, 4090, 1819, 4102а]. Герцберг [2020] и Розен [649] на основании результатов работ, опубликованных до 1950 г., рекомендовали значения молекулярных постоянных ССl, найденные Венкатесварлу [4090] ( $\omega_e = 846$ ,  $\omega_e x_e = 1$ ,  $\omega_e = 867,5$  и  $\omega_e x_e = 1,5 см^{-1}$ ). Эти же постоянные принимались в первом издании настоящего Справочника, где, однако, специально отме-

<sup>1</sup> В последующей работе, опубликованной в 1959 г., Кузяков и Татевский [268] применили более жесткие режимы электрического разряда через ток паров СF<sub>4</sub> и уменьшили таким образом интенсивность полос СF<sub>2</sub>. Это позволило им измерить в системе  $A^2\Sigma - X^2\Pi$ , помимо четырех полос СF, наблюдаемых Андрусом и Барроу [557], еще девять полос: 0—2, 0—3, 0—4, 0—5, 0—6, 1—4, 1—5, 1—6 и 1—7. Значения нулевых линий этих полос, рассчитанные по колебательным постоянным СF, предложенным Андрусом и Барроу [557], хорошо согласуются с наблюдаемыми значениями (в работе [268] значения колебательных постоянных СF не приводятся). Следует отметить, что в работе [268] приведены значения  $B''_2 = 1,360$  и  $B''_3 = 1,341 см^{-1}$ , найденные в результате анализа тонкой структуры полос 0—2 и 0—3. Эти значения плохо согласуются с величинами  $B_e$  и  $\alpha_1$ , приведенными в табл. 176.

чалось, что найденные Венкатесварлу постоянные ангармоничности слишком низки и, по-видимому, ошибочны<sup>1</sup>.

Для уточнения анализа колебательной структуры полос Кузяков, Зволинский и Татевский [55, 269, 269б] вновь исследовали спектр испускания CCl. Источником возбуждения служила разрядная трубка типа трубки Шюлера, заполненная гелием и парами CCl<sub>4</sub>. Спектр фотографировался в первом порядке спектрографа ДФС-3 с дисперсией 2 Å/мм. Наиболее интенсивная группа полос в области 2777—2788 Å была сфотографирована также в третьем порядке с дисперсией 0,67 Å/мм. В работах [55, 269, 269б] были измерены длины волн 23 кантов пяти полос. дано новое отнесение кантов, отличное от отнесения, предложенного Венкатесварлу, и получены следующие молекулярные постоянные<sup>2</sup>:  $\omega_e'' = 858,0$ ,  $\omega_e''x_e'' = 5,0$ ,  $\omega_e' = 879,5$  и  $\omega_e'x_e' = 6,5$  см<sup>-1</sup>. Впоследствии Кузяков и Татевский [269а] провели анализ вращательной структуры двух полос в спектре CCl и нашли значения вращательных постоянных, равные:  $B_0'' = 0,6465 \pm 0,0032$ ,  $B_0' = 0,6589 \pm 0,0038$  и  $B_1' = 0,6551 \pm 0,0026$  см<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что авторы работ, опубликованных до 1960 г., рассматривали наблюдаемые полосы, как связанные с электронным переходом <sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π. Однако в 1960 г. Гордон и Кинг [1819] заново сфотографировали спектр CCl на приборе с большим разрешением, чем в предыдущих работах. Детальное исследование тонкой структуры полосы при 2780 Å показало, что полосы CCl связаны с переходом <sup>2</sup>Δ — <sup>2</sup>Π<sub>r</sub>. Все попытки анализа, основанные на предположении, что наблюдаемые полосы связаны с переходом <sup>2</sup>Σ — <sup>2</sup>Π<sub>r</sub>, оказались неудачными. В работе [1819] показано, что полоса в области 2780 Å является 0—0 полосой, а не полосой 1—1, как полагали Кузяков и Татевский [269, 269б]. В работе [1819] отмечается также, что Кузяков и Татевский [269а] ошибочно пронумеровали линии, не обратив внимания на небольшие отклонения от параболической формулы для малых J. На основании проведенного анализа авторы работы [1819] получили следующие значения постоянных CCl:  $\omega_e'' = 875,1$ ,  $\omega_e''x_e'' = 7,0$ ,  $\omega_e' = 860$ ,  $\omega_e'x_e' = 7,5$ ,  $B_0'' = 0,69199$ ,  $B_0' = 0,70533$ ,  $A'' = 134,96$  см<sup>-1</sup>,  $r_0'' = 1,65115$  и  $r_0' = 1,63546$  Å. Экстраполяция колебательных уровней основного состояния к диссоциационному пределу по постоянным, рекомендуемым в работе [1819], приводит к значению D<sub>0</sub>(CCl) = 26940,5 см<sup>-1</sup> (77 ккал/моль), которое хорошо согласуется со средней энергией связи в молекуле CCl<sub>4</sub>.

В 1961 г. Верма и Малликен [4102а] сняли спектр CCl в первом, втором и третьем порядках решетки с разрешающей силой 320 000 и дисперсией в третьем порядке, равной 0,23 Å/мм. Авторы [4102а] тщательно проанализировали тонкую структуру полос при 2777 и 2788 Å, рассматриваемых как две подполосы полосы 0—0 перехода <sup>2</sup>Δ → <sup>2</sup>Π<sub>r</sub>, и полос при 2846 и 2856 Å (подполосы полосы 0—1 того же перехода). Отнесение полос при 2777 и 2788 Å к переходу 0—0 согласуется с данными, полученными Гордоном и Кингом [1819], и подтверждается присутствием этих полос в спектре поглощения CCl, который был получен Герцбергом<sup>3</sup>. Поскольку в работе [4102а] спектр CCl был получен с еще большим разрешением, чем в работе Гордона и Кинга [1819], авторы [4102а] смогли провести более детальный анализ вращательной структуры исследуемых полос, и найденные ими вращательные постоянные CCl наиболее точны. Этого нельзя сказать о колебательных постоянных в основном электронном состоянии:  $\omega_e'' = 875,9$  (<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>), 872,3 (<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>),  $\omega_e''x_e'' = 4,6$  (<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>), 3,4 (<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>), полученных на основании измерений положения линий в ветвях <sup>0</sup>P<sub>12</sub> и P<sub>1</sub> полос 0—0 изотопных молекул CCl<sup>35</sup> и CCl<sup>37</sup>.

В настоящем Справочнике принимаются значения колебательных постоянных CCl, найденные Гордоном и Кингом [1819], и значения вращательных постоянных, полученные Верма и Малликеном [4102а]. Принятые значения постоянных приведены в табл. 176.

Следует отметить, что, рассматривая возможные электронные конфигурации молекулы CCl, отвечающие низким электронным состояниям, Верма и Малликен нашли, что наблю-

<sup>1</sup> Экстраполяция колебательных уровней основного состояния по постоянным, найденным Венкатесварлу, приводит к чрезвычайно высокому значению диссоциационного предела (177 453 см<sup>-1</sup>).

<sup>2</sup> Линейная экстраполяция колебательных уровней состояния X<sup>2</sup>Π<sub>r</sub> по постоянным, найденным в работах [55, 296, 296б], приводит к значению энергии диссоциации D<sub>0</sub>(CCl) = 36 297 см<sup>-1</sup> (104 ккал/моль), которое существенно превышает среднюю энергию связи в молекуле CCl<sub>4</sub>.

<sup>3</sup> В отношении спектра поглощения CCl авторы работы [4102а] ссылаются на частное сообщение Герцберга.

даемая система в спектре CCl аналогична системе  $B' - X$  молекулы NO и можно ожидать существования состояния  ${}^2\Sigma$ , энергия возбуждения которого должна быть меньше энергии состояния  ${}^2\Delta$ .

$\text{CH}_2$ . Существование свободного радикала  $\text{CH}_2$  экспериментально доказано многими исследователями [370, 2018, 2659]. Однако вопрос о структуре и типе основного электронного состояния и частотах колебаний метилена длительное время оставался нерешенным<sup>1</sup>. В связи с отсутствием экспериментальных данных в литературе было опубликовано большое число работ, посвященных теоретическому расчету возможных электронных конфигураций и электронных состояний молекулы  $\text{CH}_2$ . Теоретическое рассмотрение, выполненное Маллиkenом (см. [4091]), показало, что наиболее вероятно предположение о том, что молекула  $\text{CH}_2$  должна быть симметричной, нелинейной с синглетным основным состоянием. Эта структура соответствует предположению, что в молекуле  $\text{CH}_2$  атом углерода находится в состоянии, соответствующем электронной конфигурации  $s^2p^2$ . Электронной конфигурации  $sp^3$  атома углерода соответствует молекула  $\text{CH}_2$  с триплетным основным состоянием и линейной структурой. Малликен полагал, что в действительности электронная конфигурация атома углерода должна быть промежуточной между  $s^2p^2$  и  $sp^3$ , но несколько ближе к первому случаю и, следовательно, молекула  $\text{CH}_2$  должна иметь синглетное основное состояние, а угол HCH — величину от 110 до 140°. Уолш [4139] также пришел к заключению, что угол HCH в  $\text{CH}_2$  должен быть значительно меньше 180°. Нира и Охата [3096], применив метод атомных орбит, получили для угла HCH в  $\text{CH}_2$  значение 140°, однако авторы [3096] отмечали, что этот результат нельзя считать окончательным. Квантово-механический расчет, выполненный Галлупом [1647], привел к выводу, что наиболее вероятное значение для угла HCH лежит вблизи 160°. Но в работе Грея [1844] отмечается, что выводы Галлупа [1647] ошибочны<sup>2</sup>, поскольку он без всякого основания не принимал во внимание самое низкое двухвалентное состояние атома углерода, связанное с электронной конфигурацией  $s^2p^2$ . Автор работы [1844] показал, что угол HCH в молекуле  $\text{CH}_2$ , соответствующий этому состоянию атома углерода, должен несколько превышать 90°. Расчеты Фостера и Бойса [1583a], выполненные методом молекулярных орбит с учетом взаимодействия конфигураций, привели к выводу, что основное электронное состояние  $\text{CH}_2$  является триплетным, а молекула  $\text{CH}_2$  в этом состоянии имеет следующие параметры:  $\angle\text{HCH} = 129^\circ$  и  $r_{\text{C-H}} = 1,12 \text{ \AA}$ . Серси [3670] на основании расчетов, выполненных при помощи электростатической модели, нашел для угла HCH значение  $114,4 \pm 3^\circ$ .

Необходимо подчеркнуть, что все квантово-механические расчеты  $\text{CH}_2$  содержат большое число допущений (в частности, о величине межатомного расстояния  $r_{\text{C-H}}$ ) и, следовательно, в большей или меньшей степени приближенны [3000]. Поэтому к выводам, полученным в результате таких расчетов, следует подходить с осторожностью.

За последние годы были предприняты многочисленные попытки экспериментально исследовать спектр  $\text{CH}_2$ . Многолетние исследования, проведенные в лаборатории Герцберга методом импульсного фотолиза с целью обнаружения спектра  $\text{CH}_2$ , длительное время не имели успеха [2026]. Только в 1959 г. в краткой заметке [2046] Герцберг и Шусмит сообщили, что им удалось, наконец, получить в спектре поглощения при фотолизе диазометана группы линий  $\text{CH}_2$ , расположенные в области 1400 Å. Исследование спектра, наблюдаемого при фотолизе обычного, частично и полностью дейтерированного диазометана, а также анализ тонкой структуры полос, наблюдаемых при фотолизе частично и полностью дейтерированного диазометана, не оставляли сомнений в том, что излучателем спектра являются молекулы  $\text{CH}_2$ , CHD и CD<sub>2</sub> соответственно. Авторы работы [2046] пришли к выводу, что в нижнем

<sup>1</sup> В литературе в течение ряда лет предполагалось, что угол между связями C—H в  $\text{CH}_2$  равен 140°. Это значение было получено Герцбергом в 1942 г. из анализа структуры полосы  $\lambda$  4050 Å, которую он наблюдал в спектрах комет и в спектре безэлектродного разряда в парах метана [2018, 2017]. Герцберг предполагал, что данная полоса принадлежит молекуле  $\text{CH}_2$ . Однако в 1949 г. это отнесение было отвергнуто Монфисом и Розеном [2939], которые не нашли изотопного смещения при замещении водорода дейтерием в источнике возбуждения. Позднее Дуглас [1368] и Клузиус и Дуглас [1133] однозначно доказали, что полоса  $\lambda$  4050 Å принадлежит трехатомной молекуле C<sub>3</sub>.

<sup>2</sup> Следует отметить, что возражение Галлупа [1648] на замечание Грея [1844] несостоятельно, поскольку он ссылается на согласие выводов своей работы [1647] с экспериментальными данными, полученными Герцбергом в работах [2017, 2018], где молекуле  $\text{CH}_2$  была приписана полоса  $\lambda$  4050 Å.

состоянии наблюдаемого электронного перехода молекула должна иметь угол HCH от 140 до 180° и соответственно межатомное расстояние  $r_{C-H}$ , равное 1,03 или 1,07 Å. Исследование переменной интенсивности линий в спектре CD<sub>2</sub> показало, что молекула метилена в наблюдаемом нижнем электронном состоянии должна иметь не полностью симметричную электронную структуру, т. е. это состояние должно быть состоянием типа  $^3\Sigma_g^-$ . Правда, авторы работы [2046] не исключали возможность того, что наблюдаемое нижнее состояние не является основным электронным состоянием.

Позднее Мак-Карти и Робинсон [2689] наблюдали вблизи 2600 Å три отчетливые линии в спектре поглощения замороженных в жидком гелии продуктов конденсированного разряда через этан в атмосфере криптона. Аналогичные линии появлялись также в спектре поглощения замороженных в криптоне продуктов фотолиза кетена и диазометана. На основании величины наблюдаемого изотопного смещения при работе с частично и полностью замещенным этаном авторы [2689] пришли к выводу, что излучателем спектра является радикал CH<sub>2</sub>. Однако проведенные эксперименты практически ничего не дали для решения вопроса о типе основного состояния и структуре радикала CH<sub>2</sub>. Они позволили только утверждать, что в одном из состояний, связанных с наблюдаемым электронным переходом, молекула CH<sub>2</sub> должна быть изогнутой.

В последующих работах Робинсона и Мак-Карти [3460a] и Гольдфарба и Пиментела [1792a] детально исследован процесс фоторазложения диазометана и его дейтерозамещенных, находящихся в матрицах из азота и криптона, соответственно при температурах 20 и 4,2°K. В этих работах показано, что в процессе фотолиза действительно образуется метилен, однако в вопросе об отнесении полос, наблюдаемых в спектре, сопровождающем фотолиз, авторы работ [3460a, 1792a] не пришли к однозначному решению. Мак-Карти и Робинсон [3460a] относят к молекуле CH<sub>2</sub> только четкие полосы, расположенные в области 3000 Å, в то время как Гольдфарб и Пиментел полагают, что с молекулой метилена связаны полосы в видимой и ультрафиолетовой областях с максимумами при 4182 и 3968 Å и поглощение в области 3050—3300 Å. Робинсон и Мак-Карти провели теоретическое рассмотрение возможных электронных конфигураций и соответствующих им электронных состояний молекулы CH<sub>2</sub> и показали, что если в основном состоянии молекула CH<sub>2</sub> имеет линейную структуру, то ее основное состояние является состоянием типа  $^3\Sigma_g^-$ , причем в этом случае должны существовать синглетные состояния  $^1\Delta$  и  $^1\Sigma_g^+$  с очень низкими энергиями возбуждения. Если же в основном состоянии CH<sub>2</sub> имеет нелинейную структуру, ее основное состояние является синглетным состоянием типа  $^1A_1$ . Сопоставление полученных экспериментальных данных с результатами анализа возможных электронных переходов привело авторов работы [3460a] к выводу, что полосы, наблюдаемые в области 3000 Å, связаны с переходом между триплетными состояниями и, следовательно, молекула CH<sub>2</sub> в основном электронном состоянии линейна. Однако Робинсон и Мак-Карти отмечают, что при идентификации основного состояния молекул, имеющих незаполненные электронные орбиты, должна быть соблюдена определенная осторожность, и в данном случае нижнее состояние перехода, наблюдаемого в твердой фазе при 4,2°K, может в действительности не быть основным электронным состоянием молекулы CH<sub>2</sub>, подобно тому как это имеет место для NH [2688] и C<sub>2</sub> [2688a].

В 1960 г. Ане, Бейдер и Ван дер Аувера [560a] исследовали реакцию метилена, получаемого при фотолизе с *цис*- или *транс*-2-бутеном в газообразной и жидкой фазе с образованием *цис*- или *транс*-изомера 1,2-диметилциклопропана. Проводя фотолиз диазометана в условиях избытка азота, авторы [560a] нашли, что стереоспецифика реакции, наблюдаемая Вудвортом и Скеллом с сотрудниками [4321a], пропадает. Это позволило им сделать вывод о том, что в условиях избытка азота (как это предполагал ранее Герцберг) образующийся при разложении диазометана метилен находится в триплетном состоянии, и, следовательно, в основном электронном состоянии молекула CH<sub>2</sub> линейна.

В 1961 г. Герцберг в обзорной лекции, посвященной исследованиям спектров и структур метила и метилена [2026b], привел более подробные данные о результатах исследований спектра CH<sub>2</sub>, проведенных в его лаборатории. Помимо ультрафиолетовых полос, анализ структуры которых показал, что они связаны с электронным переходом  $^3\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ , при определенных условиях фотолиза диазометана в спектре поглощения наблюдались группы

полос в красной области, аналогичные по структуре  $\alpha$ -полосам  $\text{NH}_2$  и отнесенные к молекуле  $\text{CH}_2$ . Анализ весьма сложной структуры этих полос привел к выводу, что они связаны с переходом между синглетными состояниями  $B_1 \leftarrow {}^1A_1$ , причем в нижнем состоянии ( ${}^1A_1$ ) молекула изогнута и  $r_{\text{C-H}} = 1,12 \text{ \AA}$ , а угол  $\text{H} - \text{C} - \text{H}$  равен  $103^\circ,2$ , в то время как в состоянии  ${}^3\Sigma_g^-$  молекула  $\text{CH}_2$  имеет линейную структуру и  $r_{\text{C-H}} = 1,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Сравнение условий появления в спектре  $\text{CH}_2$  ультрафиолетовых и красных полос привело к выводу, что нижнее состояние ультрафиолетовых полос (состояние  ${}^3\Sigma_g^-$ ) более низкое, чем нижнее состояние красных полос ( ${}^1A_1$ ), и что разница энергий между этими состояниями невелика. На основании этих данных Герцберг считает, что основным электронным состоянием молекулы  $\text{CH}_2$  является состояние  ${}^3\Sigma_g^-$ , вблизи которого расположено синглетное состояние типа  ${}^1A_1$ .

На основании перечисленных выше экспериментальных работ в настоящем Справочнике принимается, что молекула  $\text{CH}_2$  в основном состоянии имеет линейную симметричную структуру и относится к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{C-H}}$  в соответствии с работой Герцберга [20266] принимается равным  $1,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Произведение моментов инерции молекулы  $\text{CH}_2$ , рассчитанное на основании принятых структурных параметров, приведено в табл. 178.

Трехатомная молекула симметрии  $D_{\infty h}$  должна иметь три основные частоты: частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , соответствующие симметричному и антисимметричному валентным колебаниям связей  $\text{C} - \text{H}$ , и частоту  $\nu_2$ , связанную с деформационным дважды вырожденным колебанием молекулы.

Частоты колебаний молекулы  $\text{CH}_2$  оценивались авторами работ [3905, 4338, 4310a, 168, 56]. Сезерленд и Деннисон [3905], Ву [4338] и А. Гурвич и Фрост [168] выполнили приближенную оценку частот  $\text{CH}_2$  на основании силовых постоянных и частот молекул  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ , принимая для угла между связями  $\text{C} - \text{H}$  значения от  $110$  до  $142^\circ,5$ . Татевский и Тюлин [56] рассчитали частоты колебаний  $\text{CH}_2$  на основании силовых постоянных метана:  $f_d = 8,34 \cdot 10^6$ ,  $f_\alpha = 0,71 \cdot 10^6$ ,  $f_{dd} = 0,05 \cdot 10^6$ ,  $f_{dx} = 0,35 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  ([128], стр. 352) — для различных значений угла между связями  $\text{C} - \text{H}$ :  $110, 115, 120, 140$  и  $160^\circ$ . В 1960 г. Вольфсберг [4310a] принял частоты колебаний метилена равными  $\nu_1 = 3396,7$ ,  $\nu_2 = 1484,6$  и  $\nu_3 = 3287,8 \text{ см}^{-1}$  ( $\angle \text{HCH} = 120^\circ$ ). Найденные в работах [3905, 4338, 56, 128, 4310a] значения частот  $\text{CH}_2$  приведены в табл. 177.

Таблица 177

Основные частоты  $\text{CH}_2$ , вычисленные разными авторами для различных значений угла  $\text{HCH}$

| Авторы                        | $\angle \text{HCH}$ | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ |
|-------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|
|                               | град                |         |         |         |
| Ву [4338] . . . . .           | 115                 | 2990    | 1440    | 3100    |
| Сезерленд и Деннисон [3905] . | 120                 | 2970    | 1440    | 3000    |
| А. Гурвич и Фрост [168] . . . | 142,5               | 2990    | 1440    | 3110    |
| Татевский и Тюлин [56] . . .  | 110                 | 3070    | 1300    | 3160    |
|                               | 115                 | 3060    | 1300    | 3160    |
|                               | 120                 | 3050    | 1310    | 3170    |
|                               | 140                 | 3030    | 1310    | 3210    |
|                               | 160                 | 3020    | 1310    | 3230    |
| Вольфсберг [4310a] . . . . .  | 120                 | 3396,7  | 1484,6  | 3287,8  |

Как видно из таблицы, значения частот  $\text{CH}_2$ , рассчитанные для нелинейной молекулы, мало зависят от величины угла  $\text{HCH}$  и согласуются между собой в пределах 10%. Однако расчет частоты деформационного колебания линейной молекулы  $\text{CH}_2$  на основании силовой постоянной угла между связями в нелинейных молекулах может привести к большим ошиб-

кам, так как изменение угла между связями при переходе от  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  к  $\text{CH}_2$  связано с изменением валентного состояния атома углерода.

В 1958 г. Миллиган и Пиментел [2918] исследовали методом матричной изоляции продукты фотолиза диазометана. На основании анализа условий проведения эксперимента и относительной интенсивности полос, наблюдаемых в спектре поглощения в области от 700 до  $3200 \text{ см}^{-1}$ , авторы [2918] пришли к выводу, что с деформационным колебанием молекулы  $\text{CH}_2$  должна быть связана одна из полос: 1114 или  $1362 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку на основании имеющихся данных нельзя выполнить точную оценку силовой постоянной деформационного колебания молекулы  $\text{CH}_2$ , в настоящее время не представляется возможным сделать обоснованный выбор между этими значениями частот<sup>1</sup>. В настоящем Справочнике для частоты деформационного колебания  $\text{CH}_2$  принимается значение  $\nu_2 = 1100 \pm 200 \text{ см}^{-1}$ . Частоты валентных колебаний линейной молекулы  $\text{CH}_2$ , не наблюдавшиеся в спектре, могут быть оценены сравнительно надежно на основании расчета по уравнениям (П4. 32), так как силовая постоянная связей С — Н мало изменяется в различных углеводородных соединениях (этан —  $5,3 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , этилен —  $5,1 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , метан —  $5,4 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

В Справочнике для частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  принимаются значения  $3000 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  и  $3200 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $f_d = (5,1 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . В согласии с работой Герцберга и Шусмита [2046] в настоящем Справочнике принимается, что основное электронное состояние  $\text{CH}_2$  является триплетным состоянием типа  $^3\Sigma$ . Принятые молекулярные постоянные  $\text{CH}_2$  приведены в табл. 178.

Таблица 178

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{CH}_2, \text{CHF}, \text{CF}_2$  и  $\text{CCl}_2$

| Молекула       | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_A I_B I_C$                             | $\sigma$ |
|----------------|------------------|---------|---------|---|----------|
|                | $\text{см}^{-1}$ |         |         | $10^{-117}(\text{э} \cdot \text{см}^2)^3$ |          |
| $\text{CH}_2$  | 3000             | 1100(2) | 3200    | 3,55 <sup>a</sup>                         | 2        |
| CHF            | 3000             | 1200    | 1600    | 0,86                                      | 1        |
| $\text{CF}_2$  | 1162             | 666,5   | 1480    | 48,20                                     | 2        |
| $\text{CCl}_2$ | 730              | 340     | 1000    | 1115                                      | 2        |

<sup>a</sup> Приведено значение  $I \cdot 10^{-39} \text{ э} \cdot \text{см}^2$ .

Следует отметить, что в соответствии с результатами теоретических расчетов [1583a] и экспериментальных исследований [2026b] можно ожидать, что у молекулы  $\text{CH}_2$  имеются стабильные электронные состояния с низкими энергиями возбуждения; первым возбужденным состоянием является состояние  $^1A_1$  с энергией, близкой к нулю.

$\text{CF}_2$ . Спектр испускания молекулы двухфтористого углерода впервые был получен в безэлектродном разряде через пары  $\text{CF}_4$  Венкатесварлу [4091]. Спектр фотографировался на спектрографе с дисперсией  $2,6 \text{ \AA}/\text{мм}$  при  $2500 \text{ \AA}$ . Анализ колебательной структуры наблюдаемой системы полос, расположенной в области от  $2400$  до  $3250 \text{ \AA}$ , показал, что канты полос прекрасно описываются уравнением

$$\nu = 39195 + 750\nu_1' + (495,5\nu_2' - 0,5\nu_2'^2) - (1162\nu_1'' - 0,2\nu_1''^2 - 0,008\nu_1''^3) - (666,5\nu_2'' - 1,0\nu_2''^2 - 0,5\nu_1''\nu_2''),$$

<sup>1</sup> Частоте  $\nu_2 = 1114 \text{ см}^{-1}$  соответствует силовая постоянная деформационного колебания  $f_\alpha/d^2 = 0,32 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , частоте  $1362 \text{ см}^{-1} - f_\alpha/d^2 = 0,47 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — квантовые числа симметричного валентного и деформационного колебаний, и, следовательно, основные частоты соответствующих колебаний в нижнем состоянии равны  $\nu_1'' = 1162$  и  $\nu_2'' = 666,5 \text{ см}^{-1}$  и в верхнем состоянии:  $\nu_1' = 750$  и  $\nu_2' = 495,5 \text{ см}^{-1}$ .

Проведенное Маллиkenом (см. [4091]) теоретическое рассмотрение возможных электронных конфигураций различных состояний молекулы  $\text{CF}_2$  в предположении, что молекула относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$  ( $\angle \text{FCF} \sim 110\text{—}130^\circ$ ), показало, что наблюдаемая система полос в спектре излучения  $\text{CF}_2$  может быть интерпретирована как система, связанная с переходом  ${}^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$ .

Лэрд, Андрус и Барроу [2543], исследуя спектр поглощения молекулы  $\text{CF}_2$ , нашли в области 2340—2660 Å полосы, полностью идентичные эмиссионным полосам, наблюдавшимся в работе [4091]. Это было подтверждением того, что нижнее состояние  ${}^1A_1$  системы полос Венкатесварлу является основным электронным состоянием молекулы  $\text{CF}_2$ .

Так как в результате изучения ультрафиолетового спектра  $\text{CF}_2$  [2543, 4091] было найдено только две частоты,  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , Дюшен и Бернелл [1429] для оценки частоты антисимметричного валентного колебания  $\nu_3$  вычислили силовые постоянные  $\text{CF}_2$  на основании найденных в работе [4091] значений  $\nu_1 = 1162$  и  $\nu_2 = 666,5 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку полученное таким образом значение силовой постоянной связи C—F оказалось значительно больше, чем в молекулах  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CHF}_3$ , авторы [1429] приняли для частоты деформационного колебания более низкое значение  $\nu_2 = 344 \text{ см}^{-1}$ . Однако сделанный в работе [1429] вывод о величине  $\nu_2$  нельзя считать обоснованным, так как при  $\nu_1 = 1162$  и  $\nu_2 = 344 \text{ см}^{-1}$  и угле FCF, равном  $110^\circ$ ,  $f_d = 7,6 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , что представляется слишком низким для связи C—F<sup>2</sup>.

Татовский и Тюлин [56] на основании сравнения значений частот деформационных колебаний молекул  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CF}_2$  показали, что у  $\text{CF}_2$  деформационная частота должна быть больше, чем у  $\text{CF}_4$  ( $437 \text{ см}^{-1}$ ), т. е. значение  $\nu_2$ , равное  $666,5 \text{ см}^{-1}$ , более обосновано, чем значение  $344 \text{ см}^{-1}$ . Приняв, что соотношения между силовыми постоянными  $\text{CF}_2$  сохраняются такими же, как в молекулах  $\text{CH}_n\text{F}_m$ , Татовский и Тюлин [56] вычислили из значений  $\nu_1 = 1162$  и  $\nu_2 = 666,5 \text{ см}^{-1}$  силовую постоянную  $f_d = (13,2 \pm 0,8) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  и  $\angle \text{FCF} = 109,5 \pm 4^\circ$ . Это позволило им найти частоту антисимметричного колебания  $\nu_3 = 1480 \pm 60 \text{ см}^{-1}$ . Авторы [56] также отмечают, что если принять  $f_d$  в  $\text{CF}_2$  равным  $k_e$  в молекуле CF и  $\angle \text{FCF}$  в пределах от  $110$  до  $130^\circ$  (рекомендация Уолша [4139]), то  $\nu_3 = 1530 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с приведенной выше величиной<sup>3</sup>.

На основании изложенного в настоящем Справочнике принимаются значения частот  $\text{CF}_2$ , приведенные в табл. 178. Возможная ошибка в величине  $\nu_3$  составляет 10%.

Как уже отмечалось выше, результаты исследования спектра  $\text{CF}_2$  [4091] и теоретический анализ электронной конфигурации  $\text{CF}_2$ , выполненный Маллиkenом, приводят к выводу, что молекула  $\text{CF}_2$  в основном электронном состоянии относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$  и должна иметь угол  $\angle \text{FCF}$ , равный  $110\text{—}130^\circ$ . Расчет, проведенный Татовским и Тюлиным [56] на основании найденных в работе [4091] значений частот  $\text{CF}_2$ , показал, что  $\angle \text{FCF} = 109,5 \pm 4^\circ$ . Оценка Серси [3670], выполненная в результате расчета для электростатической модели молекулы, привела к значению  $\angle \text{FCF} = 108 \pm 3^\circ,5$ , что хорошо согласуется с величиной, найденной в работе [56].

<sup>1</sup> Венкатесварлу [4091] отмечает, что наблюдаемые полосы также хорошо описываются приведенным выше уравнением, если для частоты деформационного колебания в нижнем состоянии принять  $344$  вместо  $666,5 \text{ см}^{-1}$ . Однако в общем случае рассчитанные значения волновых чисел кантов полос лучше согласуются с экспериментальными, если  $\nu_2'' = 666,5 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> После окончания работы с текстом настоящего раздела была опубликована работа Манна и Треша [2761a], которые исследовали спектр поглощения  $\text{CF}_2$  в ультрафиолетовой области. Выполненный Манном и Трешем анализ колебательной структуры наблюдаемых полос показал, что частоты деформационных колебаний  $\text{CF}_2$  в основном и возбужденном электронных состояниях равны соответственно  $660$  и  $500 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> Джонс, Чентри и Барроу [2259] одновременно с расчетом частот молекулы  $\text{SiF}_2$ , проведенным для подтверждения отнесения полос, наблюдаемых в спектре, к молекуле  $\text{SiF}_2$  (см. стр. 670), выполнили также расчет основных частот молекулы  $\text{CF}_2$  по методу Вильсона, принимая для силовых постоянных  $\text{CF}_2$  величины, оцененные на основании известных частот CF и  $\text{CF}_4$ . Полученные в результате расчета значения частот  $\nu_1 = 1178$  и  $\nu_2 = 630 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментально.

В настоящем Справочнике принимается, что в молекуле  $\text{CF}_2$   $\angle \text{FCF} = 110 \pm 5^\circ$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{C-F}}$  в  $\text{CF}_2$  принято равным среднему между значениями  $r_{\text{C-F}}$  в радикале  $\text{CF}$  и молекуле  $\text{CF}_4$ :  $1,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Соответствующее этим структурным параметрам значение произведения моментов инерции молекулы  $\text{CF}_2$  приводится в табл. 178. В соответствии с принятой структурой  $\text{CF}_2$  в Справочнике принимается, что основное состояние  $\text{CF}_2$  является синглетным.

**CHF.** Экспериментальные данные о спектре и структуре молекулы CHF в литературе отсутствуют. В связи с тем, что молекулы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$  имеют разные основные состояния и различную структуру, оценка структуры CHF неоднозначна. В настоящем Справочнике принимается, что молекула CHF имеет нелинейную структуру с углом  $\text{HCF} = 110 \pm 10^\circ$ , принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{1v}$ , а ее основное состояние является состоянием  $^1A_1$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{C-H}}$  принято равным межатомному расстоянию  $r_{\text{C-H}}$  в молекуле метана  $r_{\text{C-H}} = 1,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>, а расстояние между атомом углерода и атомом фтора принято равным среднему значению из  $r_{\text{C-F}}$  в радикале  $\text{CF}$  и в молекуле  $\text{CF}_4$ :  $1,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Значение произведения моментов инерции CHF, вычисленное для принятых структурных параметров, приводится в табл. 178.

Нелинейная несимметричная трехатомная молекула, относящаяся к точечной группе симметрии  $C_{1v}$ , должна иметь три основные частоты, соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{C-H}$  и  $\text{C-F}$  и деформационному колебанию молекулы.

Основные частоты молекулы CHF оценивались в настоящем Справочнике на основании расчета по уравнениям, выведенным Лехнером [2579] для нелинейных молекул XYZ и модели поля валентных сил без учета взаимодействия связей и углов. Расчет проводился в предположении, что силовые постоянные связей  $\text{C-H}$  и  $\text{C-F}$  равны соответствующим постоянным в молекулах  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ , вычисленным по уравнениям (П4.30) и принятым в Справочнике основным частотам  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ :  $f_{\text{C-H}} = 9,0 \cdot 10^6$ ,  $f_{\text{C-F}} = 11,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , а  $f_\alpha/d^2$  — деформационная постоянная в CHF — равна средней из величин  $f_\alpha/d^2$  для молекул  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ , или  $2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Значение  $f_\alpha/d^2 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  является также средним из значений соответствующих деформационных постоянных в молекулах  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CHF}_3$  [128]. Оцененным таким образом силовым постоянным соответствуют следующие основные частоты CHF:  $\nu_1 = 3140$ ,  $\nu_2 = 1180$  и  $\nu_3 = 1600 \text{ см}^{-1}$ . Расчет, выполненный в предположении, что силовые постоянные связей  $\text{CH}$  и  $\text{CF}$  в молекуле CHF равны соответствующим постоянным в двухатомных радикалах  $\text{CH}$  и  $\text{CF}$  ( $f_{\text{C-H}} = 7,7 \cdot 10^6$  и  $f_{\text{C-F}} = 13,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ), приводит к частотам  $\nu_1 = 2900$ ,  $\nu_2 = 1250$  и  $\nu_3 = 1650 \text{ см}^{-1}$ . Практически те же значения частот CHF ( $\nu_1 = 2970$ ,  $\nu_2 = 1210$  и  $\nu_3 = 1680 \text{ см}^{-1}$ ) дает расчет по уравнениям (П4.25), если принять, что силовые постоянные в CHF равны постоянным связей  $\text{C-H}$  и  $\text{C-F}$  в молекулах  $\text{CH}_4$  и  $\text{CF}_4$  ( $f_{\text{C-H}} = 8,34 \cdot 10^6$  и  $f_{\text{C-F}} = 12,3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ).

Следует также отметить, что при изменении значения деформационной постоянной  $f_\alpha/d^2$  в пределах 50% значения основных частот CHF изменяются не более чем на 5—7%.

На основании изложенного в настоящем Справочнике для основных частот CHF принимаются значения  $\nu_1 = 3000 \pm 200$ ,  $\nu_2 = 1200 \pm 100$ ,  $\nu_3 = 1600 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ , которые приводятся в табл. 178.

**CCl<sub>2</sub>.** Экспериментальных данных о спектре и структуре  $\text{CCl}_2$  в литературе нет. По аналогии с  $\text{CF}_2$ , а также  $\text{SiCl}_2$  можно предполагать, что  $\text{CCl}_2$  имеет угловую симметричную структуру и относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{C-Cl}}$  в  $\text{CCl}_2$  в Справочнике принято равным этому расстоянию в молекуле  $\text{CCl}_4$ :  $1,76 \pm 0,05 \text{ \AA}$ <sup>2</sup>, а угол между связями, как и в молекуле двухфтористого углерода, равным  $110 \pm 10^\circ$ . Следует отметить, что расчет, выполненный Серси [3670], приводит к близкому значению  $\angle \text{ClCCl} = 112,4 \pm 3^\circ, 5$ . На основании принятых структурных параметров вычислено произведение моментов инерции  $\text{CCl}_2$ , которое приведено в табл. 178.

Частоты колебаний молекулы  $\text{CCl}_2$  были вычислены Татевским и Тюлиным [56] по уравнениям (П4.28). Расчет, проведенный для  $\text{CF}_2$ , показал, что вычисленные значения частот

<sup>1</sup> В состоянии  $^1A_1$  молекулы  $\text{CH}_2$   $r_{\text{C-H}} = 1,12 \text{ \AA}$  (см. стр. 612).

<sup>2</sup> Поскольку в молекуле  $\text{CCl}_4$   $r_{\text{C-Cl}} = 1,654 \text{ \AA}$ , для  $\text{CCl}_2$  более вероятно значение  $r_{\text{C-Cl}} = 1,70 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

полносимметричных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$  хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментально только в том случае, если принять силовую постоянную связи С—F равной  $1,20 f_d(\text{CH}_2\text{F}_2)$  или  $1,05 k_e(\text{CF})$ . Поэтому авторы работы [56] приняли для  $f_d(\text{CCl}_2)$  значение  $7,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , которое является средним между значением  $f_d(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5,9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  [128], увеличенным в 1,20 раз, и значением  $k_e(\text{CCl}) = 6,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , увеличенным в 1,05 раза<sup>1</sup>. Силовая постоянная взаимодействия связей С—Cl между собой  $f_{dd} = 0,52 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , постоянная угла между связями  $f_{\alpha} \cdot d^2 = 1,77 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  и силовая постоянная взаимодействия угла ССCl со связью С—Cl  $f_{d\alpha} = 1,18 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  оценивались на основании принятого значения  $f_d(\text{CCl}_2)$  в предположении, что между силовыми постоянными  $\text{CCl}_2$  сохраняются те же соотношения, что и между силовыми постоянными молекул  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Рекомендуемые в работе [56] значения основных частот  $\text{CCl}_2$  приводятся в табл. 178 и принимаются в Справочнике. Возможная погрешность в значениях частот составляет 10%.

По аналогии с  $\text{CF}_2$  в настоящем Справочнике принимается, что основное электронное состояние  $\text{CCl}_2$  является синглетным.

**СН<sub>3</sub>.** До последнего времени отсутствовали какие-либо экспериментальные данные о спектре и структуре  $\text{СН}_3$ . Поэтому структурные параметры и частоты колебаний молекулы метила могли быть оценены лишь приближенно.

В литературе на основании качественных соображений и квантово-механических расчетов дискутировались две альтернативные модели молекулы  $\text{СН}_3$  — плоская и пирамидальная. Некоторые соображения в пользу плоской структуры метила высказывали Ван-Флек [4065, 4066, 4067], Воге [4118], Уолш [4136], Леннард-Джонс и Попл [2594]. Наиболее обстоятельные работы, в которых дано обоснование выбора плоской структуры метила, — это работы Пенни [3216] и Мамотенко [291]. Авторы работ [291, 3216], применив метод локализованных электронных пар Гайтлера — Лондона — Слейтера — Паулинга (ГЛСП), рассчитали полную энергию связи молекулы  $\text{СН}_3$  для плоской и пирамидально-тетраэдрической модели. Согласно расчетам Пенни и Мамотенко, энергия связи для плоской модели  $\text{СН}_3$  больше, чем для тетраэдрической, на 15,6 и 21 ккал/моль соответственно. Основываясь главным образом на результатах, полученных Пенни и Мамотенко, в работах [146, 168, 370] для метила была принята плоская модель.

Однако в последующих работах Линнетта и Поэ [2622], Уолша [4139] и Ито, Оно и Котани [2194] указывалось, что молекула метила должна иметь пирамидальную форму.

Соображения, высказанные Линнеттом и Поэ [2622], носили в основном качественный характер. Авторы [2622] считали, что метил имеет пирамидальную структуру, причем угол между связями С—Н должен быть больше  $109^\circ,5$  и меньше  $116^\circ,5$ .

Уолш [4139] пришел к общему выводу, что, если молекула  $\text{АН}_3$  в основном состоянии содержит не больше шести валентных электронов, ее структура должна быть плоской, если же она содержит семь или восемь валентных электронов, ее структура должна быть пирамидальной. Поэтому Уолш [4139] полагал, что структура молекулы  $\text{СН}_3$ , имеющей семь валентных электронов, должна быть пирамидальной. Согласно Уолшу [4139], угол НСН в метиле должен быть промежуточным между  $120^\circ$  (плоская модель) и валентным углом ННН в  $\text{NH}_3$ , равным  $107^\circ$ .

В отличие от упомянутых выше работ Ито, Оно и Котани [2194] выполнили квантово-механический расчет полной энергии связи в молекуле  $\text{СН}_3$  для основного электронного состояния. Используя метод, названный ими обобщенным методом Гайтлера — Лондона (ОГЛ), Ито, Оно и Котани [2194] рассчитали полную энергию связи в молекуле  $\text{СН}_3$  для углов  $\beta$  между связью С—Н и осью симметрии, равных 45; 54,7; 60; 70,5; 80 и  $90^\circ$ . Соответствующие значения углов между связями С—Н равны 75,  $90^\circ$  (прямоугольная модель), 97,  $109^\circ,5$  (тетраэдрическая модель), 117 и  $120^\circ$  (плоская модель). На основании найденной зависимости энергии связи в  $\text{СН}_3$  от угла между связями авторы [2194] сделали вывод, что наиболее устойчивой формой молекулы  $\text{СН}_3$  является пирамидальная с углом между связями С—Н, равным  $117^\circ$ . В своих расчетах Ито, Оно и Котани [2194], так же как Пенни и

<sup>1</sup> Принято в настоящем Справочнике значению  $\omega_e(\text{CCl}) = 875 \text{ см}^{-1}$ , найденному в работе [1819], соответствует значение  $k_e = 6,79 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Мамотенко, принимали, что межатомное расстояние С — Н в метиле для любых углов НСН одно и то же и равно 1,09 Å. Это допущение, так же как и целый ряд других предположений, упрощающих расчеты, могло, очевидно, существенно исказить значение оптимального угла, так как разность между энергиями связи для углов 109,5, 117 и 120° невелика и составляет всего лишь 2—3 ккал/моль. Поэтому до получения надежных экспериментальных данных выводы работы [2194], так же как и ранее проводимых расчетов [3216, 291], нельзя было считать обоснованными, и вопрос о структуре молекулы CH<sub>3</sub> оставался открытым.

В 1956 г. Герцберг и Шусмит [2045], используя метод импульсного фотолиза, впервые получили спектр поглощения молекулы CH<sub>3</sub>. Спектр регистрировался на трехметровом вакуумном спектрографе с решеткой. При фотолизе Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (давление 0,04 мм, длина поглощающего сосуда 50 см) в спектре поглощения были получены четыре узкие группы диффузных полос в вакуумном ультрафиолете в области 1300—1510 Å. Аналогичные, но несколько смещенные полосы были получены при фотолизе Hg(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Кроме того, дополнительные полосы наблюдались в области 2160 Å при фотолизе Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и в области 2140 Å при фотолизе Hg(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Те же полосы появлялись при фотолизе CH<sub>3</sub>CHO, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>I и CH<sub>3</sub>Br, и, следовательно, они связаны с метильными радикалами, так как фотохимическое разложение всех перечисленных выше молекул должно приводить к образованию молекулы CH<sub>3</sub><sup>1</sup>.

Основные полосы в вакуумной области спектра образуют четкие ридберговские серии, которые могут быть описаны следующими формулами:

$$\begin{aligned} \text{для CH}_3 \quad \nu &= 79380 - \frac{R}{(n - 0,077)^2}; \\ \text{для CD}_3 \quad \nu &= 79305 - \frac{R}{(n - 0,077)^2}. \end{aligned} \quad n = 3, 4, 5, 6, 7 \dots$$

Постоянные члены в этих формулах дают значения ионизационных потенциалов для CH<sub>3</sub> 9,840 ± 0,002 эв и для CD<sub>3</sub> 9,832 ± 0,002 эв, которые прекрасно согласуются с величиной 9,90 ± 0,1 эв, полученной различными авторами [2559, 2660] из масс-спектрометрических измерений. Это согласие еще раз показывает, что полосы действительно принадлежат CH<sub>3</sub>. За исключением полосы 2140 Å CD<sub>3</sub>, все полосы диффузны, по-видимому, в результате преддиссоциации. Единственная разрешенная полоса при 2140 Å имеет переменную интенсивность. Переменную интенсивность полосы можно объяснить тем, что эта полоса является параллельной. Параллельная полоса может наблюдаться в спектре CH<sub>3</sub> только если молекула имеет плоскую конфигурацию по крайней мере в одном из электронных состояний, между которыми наблюдается переход. Если молекула имеет неплоскую конфигурацию, переменная интенсивность может быть обусловлена большим инверсионным удвоением, которое возможно только в тех случаях, когда отклонения молекулы от плоской структуры малы. Авторы работы [2045] в результате проведенных исследований пришли к заключению, что молекула CH<sub>3</sub> в основном состоянии слегка отклоняется от плоской конфигурации и является плоской во всех возбужденных состояниях, образующих серию Ридберга. Последнее согласуется с теоретическим предсказанием о том, что молекула CH<sub>3</sub><sup>+</sup> должна быть плоской [2026].

Таким образом, предварительное исследование спектра CH<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub> [2045] показывает, что молекула CH<sub>3</sub> в основном состоянии имеет плоскую структуру или структуру, близкую к плоской. Это заключение находится в согласии с теоретическими расчетами [2194, 2622, 4139].

На основании результатов теоретических расчетов [2194, 2622, 4139] и экспериментального исследования спектра CH<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub> [2045] в настоящем Справочнике принимается, что мо-

<sup>1</sup> В 1960 г. Гейдон, Спокс и Зухтелен [1670a] сообщили, что им удалось наблюдать полосы CH<sub>3</sub> в области 2157 Å в спектрах поглощения богатых пламен диметилэфира, ацетальдегида, ацетона и метана. В работе Нелсона и Кuebasера [3038a] наблюдались спектры поглощения CH<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub>, образующихся непосредственно в результате пиролиза метана и дейтерометана.

лекула  $\text{CH}_3$  относится к точечной группе симметрии  $C_{3v}$  и имеет  $\angle \text{HCH} = 117 \pm 3^\circ$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{C-H}}$  принято равным межатомному расстоянию  $r_{\text{C-H}}$  в молекуле метана  $r_{\text{C-H}} = 1,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . На основании этих структурных параметров было рассчитано произведение моментов инерции  $\text{CH}_3$ , которое приведено в табл. 180<sup>1</sup>.

Частоты нормальных колебаний молекулы  $\text{CH}_3$  могут быть приближенно оценены на основании расчета по уравнениям для поля валентных сил (П4.37) с силовыми постоянными  $\text{CH}_3$ , принятыми равными силовым постоянным метана (см. стр. 612). Однако подобный расчет для пирамидальной модели с углом  $\text{HCH}$ , равным  $117^\circ$  (т. е. почти для плоской молекулы), проведенный по силовым постоянным молекул углеводородов, не может быть выполнен достаточно точно, так как для модели молекулы, близкой к плоской, необходимо ввести дополнительную силовую постоянную, характеризующую колебание, аналогичное внеплоскостному колебанию  $\nu_2$  плоской молекулы  $\text{XY}_3$ . Поэтому наряду с расчетом для угла  $117^\circ$  были выполнены соответствующие расчеты для тетраэдрического угла и для плоской молекулы с углом  $\text{HCH}$ , равным  $120^\circ$  [уравнения (П4.41)]. В последнем случае расчет выполнялся по силовым постоянным метана, вычисленным Герцбергом для поля валентных сил без учета взаимодействия связей и углов (см. [152] стр. 200) и в предположении, что силовая постоянная неплоских колебаний  $f_{\nu_2}/d^2$  равна  $0,1 f_d^2$ . Рассчитанные таким образом значения частот  $\text{CH}_3$  приведены в табл. 179.

Как видно из табл. 179, частоты, связанные с колебаниями связей  $\text{C-H}$ , практически не зависят от выбранного значения угла  $\text{HCH}$  и близки к соответствующим характеристическим частотам колебаний  $\text{C-H}$ . Расхождения между значениями частот  $\nu_2$  и  $\nu_4$ , вычисленными для угла  $\text{HCH} = 117^\circ$  и для углов  $110$  и  $120^\circ$ , значительно больше и составляют для  $\nu_2 \sim 500$ , а для  $\nu_4 \sim 200-300 \text{ см}^{-1}$ . Это связано с отмеченной выше неправомерностью расчета частот пирамидальной молекулы с углом, близким к  $120^\circ$ , по уравнениям (П4.37) — (П4.39).

Оценка частот колебаний молекулы  $\text{CH}_3$  на основании экстраполяции частот в ряду молекул  $\text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_3\text{H}$  приводит к значениям  $\nu_1 = 2920$ ,  $\nu_2 = 1300$ ,  $\nu_3 = 3040$  и  $\nu_4 = 1600 \text{ см}^{-1}$ , которые, за исключением  $\nu_2$ , в пределах погрешности 10% согласуются со значениями, вычисленными по уравнениям (П4.39) и (П4.41) для углов  $\text{HCH}$ , равных  $110$  и  $120^\circ$ .

На основании выполненных оценок в настоящем Справочнике для частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  принимаются значения, равные соответственно  $3000 \pm 100$  и  $3100 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ , частота  $\nu_4$  принимается равной  $1650 \text{ см}^{-1}$  с погрешностью, не превосходящей  $150 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее неопределенно значение частоты  $\nu_2$ . В Справочнике принимается значение  $\nu_2 = 1000 \text{ см}^{-1}$  и предполагается, что погрешность в этой величине составляет 25%. Принимаемые значения частот  $\text{CH}_3$  приведены в табл. 180.

<sup>1</sup> Следует отметить, что за последние годы появились работы, посвященные изучению спектра парамагнитного резонанса  $\text{CH}_3$  при низких температурах в различных матрицах [1152, 2329, 3768, 3845]. В частности, выполненное Колом, Притчардом, Дейвидсоном и Мак-Коннеллом [1152] исследование парамагнитного резонанса в смеси  $\text{C}^{12}\text{N}_3$  и  $\text{C}^{13}\text{N}_3$ , полученных рентгеновским облучением  $\text{CH}_3\text{J}$  при температуре  $77^\circ$ , показало, что молекула  $\text{CH}_3$  должна иметь плоскую или весьма близкую к плоской структуру. К такому же выводу приходит Карплюс [2329], исследовавший парамагнитный резонансный спектр  $\text{CH}_3$ . Таким образом, можно считать, что результаты исследования спектра парамагнитного резонанса  $\text{CH}_3$  не противоречат принятой в настоящем Справочнике структуре молекулы метила.

В работе [2026], опубликованной в апреле 1959 г., Герцберг сообщил о дополнительных результатах, полученных в его лаборатории при исследовании спектров  $\text{CH}_3$  и  $\text{CD}_3$ . Анализ тонкой структуры полосы  $\text{CD}_3$  при  $2144 \text{ \AA}$  позволил найти приближенное значение момента инерции  $\text{CD}_3$  относительно оси, перпендикулярной оси симметрии молекулы ( $I = 5,769 \cdot 10^{-40} \text{ г см}^2$ ). Отсутствие тонкой структуры в полосе  $\text{CH}_3$  не дает возможности получить значение второго момента инерции молекулы  $\text{CH}_3$ , необходимое для однозначного определения структурных параметров. Однако в работе [2026] приведены два значения  $r_0(\text{CD})$ , соответствующие двум различным предположениям о значении угла  $\beta$  между связью  $\text{C-D}$  и осью симметрии:  $\beta_0 = 90^\circ$ ,  $r_0(\text{C-D}) = 1,072 \text{ \AA}$  и  $\beta = 75^\circ$ ,  $r_0(\text{C-D}) = 1,061 \text{ \AA}$ . Поскольку значение  $r_0(\text{C-D})$ , соответствующее углу  $\beta = 75^\circ$ , оказалось слишком малым по сравнению с этим расстоянием в других молекулах, Герцберг [2026] пришел к выводу, что угол  $\beta$  должен быть больше  $75^\circ$ . Из приведенных цифр видно, что даже для плоской модели молекулы  $\text{CD}_3$  значение  $r_0(\text{C-D})$  меньше, чем в метане. Уменьшение межатомного расстояния  $\text{C-D}$  в  $\text{CD}_3$  по сравнению с расстоянием в  $\text{CD}_4$  Герцберг объясняет соответствующим увеличением энергии разрыва связи углерод — водород в метиле по сравнению с метаном. В последующих работах [2026а, 2026б] Герцберг приводит для межатомного расстояния  $\text{C-H}$  в  $\text{CH}_3$  значения  $1,0699$  и  $1,079 \text{ \AA}$  соответственно.

<sup>2</sup> Расчет частот колебаний  $\text{CH}_3$  для плоской модели ( $\angle \text{HCH} = 120^\circ$ ) по силовым постоянным этилена [128] приводит практически к тем же значениям частот  $\text{CH}_3$ , что и расчет по постоянным метана.

Значения основных частот и произведения моментов инерции для разных моделей молекулы  $\text{CH}_3$ 

| Метод расчета и автор   | $\angle \text{HCH}$ | $\nu_1$                | $\nu_2$        | $\nu_3(2)$ | $\nu_4(2)$ | $I_A I_B I_C$                             |
|---|---------------------|------------------------|----------------|------------|------------|---|
|   | град                | $\text{см}^{-1}$       |                |            |            | $10^{-120}(\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ |
| Расчет по уравнениям (П4.37) и силовым постоянным метана              | 109,5               | 3053                   | 875            | 3143       | 1712       | 53,64                                     |
|   | 117                 | 3034                   | 512            | 3157       | 1949       | 53,34                                     |
| Расчет по уравнениям (П4.41) и силовым постоянным метана <sup>а</sup> | 120                 | 2915                   | 1030           | 3100       | 1620       | 53,06                                     |
|   |                     | с $f_{\nu}/d^2=0,1f_d$ | 2920           | 1300       | 3040       | 1600                                      |
| Экстраполяция   |                     |                        |                |            |            | —   |
| Оценка Халфорда, Андерсона и Киссина [1932]                           | 109,5               | 2895                   | 1465           | 2987       | 1445       | —   |
| Оценка А. Гурвича и Фроста [168]                                      | 120                 | 2923                   | — <sup>б</sup> | 3025       | 1602       | —   |

<sup>а</sup> Расчет по силовым постоянным этана приводит к значениям частот  $\text{CH}_3$ , практически совпадающим ( $\pm 50 \text{ см}^{-1}$ ) с частотами, рассчитанными по постоянным метана.

<sup>б</sup> В работе [168] значение частоты  $\nu_2$  не приводится.

Ранее приближенная оценка основных частот молекулы  $\text{CH}_3$  была выполнена на основании сопоставления характеристических частот группы  $\text{CH}_3$  в различных соединениях Гурвичем и Фростом [168] для плоской модели  $\text{CH}_3$  и Халфордом, Андерсоном и Киссиным [1932] для пирамидальной модели с тетраэдрическим углом  $\text{HCH}$ . Значения, полученные этими авторами, приводятся в табл. 179.

Поскольку в молекуле  $\text{CH}_3$  имеется один свободный электрон, в Справочнике в соответствии с работами [2592, 2990, 2026] принимается, что ее основное состояние является дублетным  $^2A_2'$ . Первое возбужденное состояние —  $^2E'$ , как показал квантово-механический расчет, выполненный Хигути [2069], должно быть расположено приблизительно на  $53\,000 \text{ см}^{-1}$  выше основного состояния. Рассмотренные выше экспериментальные данные свидетельствуют, что энергия первого возбужденного состояния имеет значение около  $46700 \text{ см}^{-1}$ .

$\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$ . В литературе отсутствуют какие-либо сведения об экспериментальных исследованиях спектра или структуры молекул трехфтористого и треххлористого углерода.

В настоящем Справочнике, согласно рекомендации Татевского и Тюлина [56], принимается, что молекулы  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$  имеют пирамидальную структуру и принадлежат к точечной группе симметрии  $\text{C}_{3v}$ . Авторы работы [56] полагают, что наиболее вероятным значением угла между связями является угол  $\text{XCH}$ , равный  $110^\circ$ . Как уже отмечалось выше, теоретические соображения [2622, 4139, 2194] и результаты исследования спектра  $\text{CH}_3$  и  $\text{CD}_3$  [2026, 2045] показывают, что молекула  $\text{CH}_3$  должна иметь структуру, близкую к плоской. Поэтому вполне вероятно, что угол  $\text{XCH}$  в молекулах  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$ , подобных молекуле  $\text{CH}_3$ , должен иметь значения в пределах от  $110$  до  $120^\circ$ . Однако впредь до получения экспериментальных данных о структуре этих молекул в Справочнике принимается в соответствии с рекомендацией Татевского и Тюлина, что углы  $\text{FCF}$  и  $\text{CClCl}$  равны  $110 \pm 10^\circ$ .

Предварительное исследование структуры полосы поглощения  $2140 \text{ \AA}$  в спектре  $\text{CD}_3$  показало, что межатомное расстояние в этой молекуле должно быть меньше, чем в молекуле метана [2026]. Поэтому в Справочнике принимается, что в молекуле  $\text{CF}_3$   $r_{\text{C-F}} = 1,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$  (длина связи в  $\text{CF}_4$  равна  $1,322 \text{ \AA}$ ). Межатомное расстояние в  $\text{CCl}_3$  принято равным  $1,76 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , как в  $\text{CCl}_4$ <sup>1</sup>. Рассчитанные на основании этих структурных параметров произведения главных моментов инерции  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$  приведены в табл. 180.

<sup>1</sup> Поскольку в молекуле  $\text{CCl}$   $r_{\text{C-Cl}} = 1,654 \text{ \AA}$ , для  $\text{CCl}_3$  более вероятно значение  $r_{\text{C-Cl}} = 1,70 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$ 

| Молекула              | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $I_A I_B I_C$                             | $\sigma$ |
|-----------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---|----------|
|                       | $\text{см}^{-1}$ |         |         |         |         |         | $10^{-17} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ |          |
| $\text{CH}_3$         | 3000             | 1000    | 3100(2) | 1650(2) | —       | —       | $53,34 \cdot 10^{-3}$                     | 3        |
| $\text{CH}_2\text{F}$ | 3000             | 3000    | 1100    | 1200    | 1500    | 1400    | 0,73                                      | 1        |
| $\text{CHF}_2$        | 3000             | 1150    | 1200    | 600     | 1350    | 1400    | 52,7                                      | 1        |
| $\text{CF}_3$         | 925              | 630     | 1210(2) | 550(2)  | —       | —       | 793,8                                     | 3        |
| $\text{CCl}_3$        | 615              | 345     | 830(2)  | 275(2)  | —       | —       | $307,30 \cdot 10^2$                       | 3        |

Приближенная оценка основных частот молекул  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$  была выполнена Татевским и Тюлиным [56]. Основные частоты  $\text{CF}_3$  оценивались на основании сопоставления частот в ряду  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{F}$  и  $\text{CF}_3\text{H}$ , а также вычислялись по уравнениям (П4.37). Расчет проводился для различных значений угла  $\text{FCF}$  ( $110$ ,  $115$  и  $120^\circ$ ) по силовым постоянным молекул  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_2$  и  $\text{CF}_4$ <sup>1</sup>. В качестве наиболее вероятных значений основных частот трехфтористого углерода Татевский и Тюлин [56] рекомендуют значения, которые являются средними из вычисленных для угла  $110^\circ$  и полученных экстраполяцией в ряду  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{F}$  и  $\text{CF}_3\text{H}$ .

Оценка основных частот молекулы  $\text{CCl}_3$  проводилась впервые Кольраушем [236] при помощи экстраполяции частот в ряду молекул  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{D}$  и  $\text{CCl}_3\text{H}$ . Татевский и Тюлин [56] вычислили основные частоты  $\text{CCl}_3$  по уравнениям (П4.37) для разных значений угла  $\text{ClCCl}$ . При этом они принимали, что силовые постоянные  $\text{CCl}_3$  равны соответствующим силовым постоянным  $\text{HCl}_3$ <sup>2</sup>. Авторы работы [56], так же как и в случае  $\text{CF}_3$ , в качестве наиболее вероятных, рекомендуют значения частот  $\text{CCl}_3$ , средние между вычисленными по уравнениям (П4.37) для угла  $\text{ClCCl} = 110^\circ$  и найденными Кольраушем [236] в результате экстраполяции.

Рекомендуемые в работе [56] значения частот  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$  приведены в табл. 180 и принимаются в настоящем Справочнике. Возможная погрешность этих значений составляет  $10\%$ <sup>3</sup>.

Поскольку в молекулах  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$  имеется один свободный электрон, основное электронное состояние этих молекул должно быть дублетным, так же как у молекулы  $\text{CH}_3$ .

$\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CHF}_2$ . Спектр и структура молекул  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CHF}_2$  экспериментально не исследовались. Поэтому их основные частоты и структурные параметры приняты в настоящем Справочнике на основании приближенных оценок.

Можно предполагать, что при замещении атомов водорода в  $\text{CH}_3$  атомами фтора структура молекул  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CHF}_2$  остается пирамидальной. Поскольку молекулы  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CHF}_2$  имеют

<sup>1</sup> В работе [56] для расчета частот  $\text{CF}_3$  были выбраны следующие силовые постоянные:  $f_d = 10,9 \cdot 10^6$ ,  $f_{dd} = 0,65 \cdot 10^6$ ,  $f_\alpha = 2,28 \cdot 10^6$ ,  $f_{d\alpha} = 1,70 \cdot 10^6$ ,  $f_{\alpha\alpha} = 0,23 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Расчет основных частот для плоской модели молекулы  $\text{CF}_3$  по силовым постоянным фторэтилена, взятым из работы Монфиса и Дюшена [2938], приводит к значениям частот, которые незначительно отличаются от частот, рассчитанных по приведенным выше постоянным фторзамещенных метана. Следует отметить, что, в отличие от  $\text{CH}_3$ , значения частот  $\nu_2$  для плоской модели  $\text{CF}_3$  и  $\text{CCl}_3$  отличаются от принятых всего на 30 и 80  $\text{см}^{-1}$  соответственно (если  $\frac{f_\gamma}{d^2} = 0,1 f_d$ ).

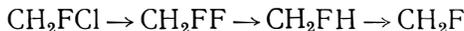
<sup>2</sup>  $f_d = 6,1 \cdot 10^6$ ,  $f_{dd} = 0,45 \cdot 10^6$ ,  $f_\alpha = 1,62 \cdot 10^6$ ,  $f_{d\alpha} = 1,00 \cdot 10^6$ ,  $f_{\alpha\alpha} = 0,14 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

<sup>3</sup> В справочнике Ландольдта — Бернштейна [2555] приводятся частоты  $\text{CF}_3$ :  $\nu_1 = 937$ ,  $\nu_2 = 697$ ,  $\nu_3 = 1116$  и  $\nu_4 = 508 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{CCl}_3$ :  $\nu_1 = 668$ ,  $\nu_2 = 367$ ,  $\nu_3 = 760$  и  $\nu_4 = 262 \text{ см}^{-1}$ , принятые равными соответствующим частотам  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CCl}_3\text{H}$ . Венкатесварлу и Сундарам [4087] вычислили по методу Вильсона на основании этих значений частот  $\text{CF}_3$  для угла  $\text{FCF} = 109^\circ$  следующие значения силовых постоянных  $\text{CF}_3$ :  $f_d = 3,846 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,2203 \cdot 10^5$ ,  $f_\alpha = 1,6970 \cdot 10^5$  и  $f_{d\alpha} = -0,509 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

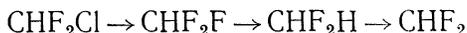
одну плоскость симметрии, они относятся к точечной группе симметрии  $C_S$ . Длины связей С — Н и С — F в  $CH_2F$  и  $CHF_2$  были приняты в настоящем Справочнике такими же, как в  $CH_3$  и  $CF_3$ :  $r_{C-H} = 1,09 \pm 0,05$  и  $r_{C-F} = 1,30 \pm 0,05$  Å, а углы — равными  $110 \pm 10^\circ$ . На основании принятых значений структурных параметров были вычислены произведения главных моментов инерции, приведенные в табл. 180.

Четырехатомная молекула симметрии  $C_S$  должна иметь шесть невырожденных частот, три из которых связаны с валентными колебаниями связей и три — с деформационными колебаниями.

Сравнение основных частот в рядах молекул



и



позволяет оценить значения соответствующих частот молекул  $CH_2F$  и  $CHF_2$ , которые следует, конечно, рассматривать лишь как грубо приближенные.

Эти значения принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 180. Ошибки в частотах, соответствующих колебаниям С — Н связей, как показывает сравнение частот колебаний этих связей в различных молекулах, очевидно, не превосходят  $+200$   $cm^{-1}$ . Приводимые в табл. 180 значения частот, связанных с валентными колебаниями С—F связей, близки к частотам фторзамещенных метана, этилена, этана, и их погрешность также, очевидно, не превышает  $\pm 200$   $cm^{-1}$ . Оценить погрешность в значениях частот деформационных колебаний сложнее. В Справочнике принимается, что ошибки в соответствующих частотах составляют 20—30%. Для проверки правильности выбранных значений были выполнены расчеты основных частот  $CH_2F$  и  $CHF_2$  по уравнениям (П4.33). При этом принималось, что силовые постоянные равны соответствующим постоянным молекул фторзамещенных метана [128]<sup>1</sup>:  $f_{C-H} = 8,5 \cdot 10^6$ ,  $f_{C-F} = 10,6 \cdot 10^6$ ,  $f_{FCF} = 1,5 \cdot 10^6$ ,  $f_{HCH} = 0,75 \cdot 10^6$ ,  $f_{HCF} = 1,0 \cdot 10^6$   $cm^{-2}$ . Вычисленные таким образом значения частот равны: для  $CH_2F$   $\nu_1 = 3150$ ,  $\nu_2 = 3090$ ,  $\nu_3 = 1350$ ,  $\nu_4 = 650$ ,  $\nu_5 = 1400$  и  $\nu_6 = 1130$   $cm^{-1}$ , для  $CF_2H$   $\nu_1 = 3000$ ,  $\nu_2 = 1000$ ,  $\nu_3 = 1220$ ,  $\nu_4 = 250$ ,  $\nu_5 = 1170$ ,  $\nu_6 = 1420$   $cm^{-1}$ . За исключением частот  $\nu_4$ , соответствующих деформационным колебаниям, они согласуются в пределах 10—20% с частотами, приведенными в табл. 180.

Слишком низкие значения частот деформационных колебаний  $\nu_4$ , очевидно, связаны с тем, что выбранное приближение недостаточно правильно описывает силовое поле пирамидальных молекул  $XY_2Z$ .

По аналогии с  $CH_3$  в настоящем Справочнике принимается, что основные электронные состояния  $CH_2F$  и  $CHF_2$  являются дублетными.

$C_2H$  и  $C_2F$ . В литературе отсутствуют какие-либо сведения о спектрах и структурных параметрах молекул  $C_2H$  и  $C_2F$ . Исследования спектров поглощения при импульсном фотолизе пропиольальдегида ( $HC_2CHO$ ), проведенные в лаборатории Герцберга [2026], показали, что, несмотря на присутствие  $C_2H$  в абсорбционной кювете в результате фотолиза пропиольальдегида<sup>2</sup>, в спектре никаких дискретных полос, связанных с радикалом  $C_2H$ , не наблюдается.

Можно предполагать, что в основных электронных состояниях  $C_2H$  и  $C_2F$  должны иметь линейное строение с тройной связью между атомами углерода ( $C \equiv C - X$ ). Молекулы такого типа принадлежат к точечной группе  $C_{\infty v}$  и характеризуются тремя частотами колебаний (из которых одна дважды вырождена). Основные частоты и структурные параметры молекул  $C_2H$  и  $C_2F$  могут быть оценены с достаточной точностью на основании соответствующих данных для молекул ацетилена и его галоидозамещенных.

<sup>1</sup> Значения частот  $CH_2F$  и  $CHF_2$ , вычисленные по уравнениям (П4.33), с силовыми постоянными фторзамещенных метана, найденными в работе [3277], незначительно отличаются от частот, рассчитанных по силовым постоянным из работы [128].

<sup>2</sup> Существование  $C_2H$  в этих условиях было установлено косвенным путем по присутствию в спектре остаточных газов полос поглощения диацетилена ( $C_4H_2$ ). Единственным путем образования диацетилена при фотолизе пропиольальдегида является рекомбинация двух радикалов  $C_2H$ , образующихся при фотолизе [2026].

Длина тройной связи  $C\equiv C$  в молекулах ацетилена и его галоидозамещенных мало изменяется при переходе от одного заместителя к другому. Поэтому естественно предположить, что длина связи  $C\equiv C$  в радикале  $C_2H$  равна  $r_{C\equiv C}$  в ацетилене. На этом основании в Справочнике принято  $r_{C\equiv C}(C_2H) = 1,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Длина связи  $C-H$  также мало изменяется в различных ацетилензамещенных<sup>1</sup>; в пределах погрешности  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  она принята равной  $1,055 \text{ \AA}$ . Длина связи  $C\equiv C$  в  $C_2F$  оценена на основании сравнения межатомных расстояний

в молекулах  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2F_6$  и  $C_2F_4$  равной  $1,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Межатомное расстояние  $r_{C-F}$  в молекуле  $C_2F$  принято равным межатомному расстоянию  $r_{C-F}$  в молекулах  $C_2FH$ ,  $C_2F_2$  и  $FCN$  (см. стр. 599 и 646):  $r_{C-F} = 1,28 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . На основании оцененных таким образом структурных параметров  $C_2F$  и  $C_2H$  были рассчитаны моменты инерции этих молекул, которые приведены в табл. 181.

Таблица 181

Принятые значения молекулярных постоянных  $C_2H$  и  $C_2F$

| Молекула | $\nu_1$   | $\nu_2(2)$ | $\nu_3$ | $I$                     | $\sigma$ |
|----------|-----------|------------|---------|-------------------------|----------|
|          | $см^{-1}$ |            |         | $10^{-39} г \cdot см^4$ |          |
| $C_2H$   | 3300      | 600        | 2030    | 1,90                    | 1        |
| $C_2F$   | 2480      | 360        | 1090    | 7,66                    | 1        |

Основными частоты  $C_2H$  и  $C_2F$  были вычислены на основании оцененных силовых постоянных этих молекул. Расчет проводился по уравнениям (П4.27). Силовые постоянные молекулы  $C_2H$  принимались равными силовым постоянным молекулы ацетилена ( $f_{d_1} = 5,92 \cdot 10^5$ ,  $f_{d_2} = 15,80 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot см^{-1}$ ,  $f_{\alpha} = 0,15 \cdot 10^{-11} \text{ дин} \cdot см/\text{рад}$ ). Оценка силовых постоянных связей  $C-F$  ( $f_{d_2}$ ) и  $C\equiv C$  ( $f_{d_1}$ ) для  $C_2F$  была выполнена на основании сравнения силовых постоянных связей  $C\equiv C$ ,  $C-F$  и  $C-H$  в молекулах  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_2F_4$ , а деформационной постоянной  $f_{\alpha}$  — по значению этой постоянной в молекулах  $C_2H_2$  и  $C_2N_2$ . Принятые значения силовых постоянных  $C_2F$  равны:  $f_{d_1} = 8,5 \cdot 10^5$ ,  $f_{d_2} = 19,00 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot см^{-1}$ ,  $f_{\alpha} = 0,25 \cdot 10^{-11} \text{ дин} \cdot см/\text{рад}$ . Вычисленные по уравнениям (П4.27) основные частоты  $C_2H$   $\nu_1 = 3330$ ,  $\nu_2(2) = 560$  и  $\nu_3 = 2045 \text{ см}^{-1}$  близки к характеристическим частотам соответствующих колебаний, приведенным в монографии Герцберга [152] ( $3300$ ,  $700$  и  $2050 \text{ см}^{-1}$  соответственно)<sup>2</sup>. В Справочнике принимается:  $\nu_1 = 3300 \pm 100$ ,  $\nu_2(2) = 600 \pm 100$ ,  $\nu_3 = 2050 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ . Для частот молекулы  $C_2F$  расчет по уравнениям (П4.27) привел к значениям  $\nu_1 = 2480$ ,  $\nu_2(2) = 360$  и  $\nu_3 = 1090 \text{ см}^{-1}$ , которые приведены в табл. 181; возможная погрешность этих значений составляет 15%.<sup>3</sup>

Поскольку в молекулах  $C_2H$  и  $C_2F$  имеется один свободный электрон и они изоэлектронны с молекулами  $CN$  и  $CP$ , в Справочнике принято, что их основные состояния являются дублетными состояниями  $^2\Sigma$ .

## § 82. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции веществ, рассматриваемых в настоящей главе, для состояния идеального газа были вычислены в интервале температур от  $293,15$  до  $6000^\circ \text{ K}$  по молекулярным постоянным, принятым в предыдущем параграфе. Вычисленные значения

<sup>1</sup>  $r_{C-H}(C_2H_2) = 1,0585 \text{ \AA}$  [1101],  $r_{C-H}(C_2HCl) = 1,052 \text{ \AA}$  [4220],  $r_{C-H}(C_2HCN) = 1,056 \text{ \AA}$  [164],  $r_{C-H}(C_2HCH_3 \text{ и } C_2HCF_3) = 1,056 \text{ \AA}$  [164].

<sup>2</sup> Расчет по уравнениям (П4.27) с силовыми постоянными  $C_2H$ , принятыми равными силовым постоянным  $C_2H_2$  (см. стр. 601), дает  $\nu_1 = 3320$ ,  $\nu_2(2) = 610$ ,  $\nu_3 = 2015 \text{ см}^{-1}$ , что в пределах погрешностей совпадает с частотами, вычисленными выше.

<sup>3</sup> Структурные параметры и частоты колебаний радикала  $C_2H$  оценили недавно Плюстер и Рид [3266]. Авторы [3266] исходили из предположения, что молекула  $C_2H$  линейна, относится к точечной группе симметрии  $C_{\infty v}$  и имеет следующие значения межатомных расстояний:  $r_{C\equiv C} = 1,220$  и  $r_{C-H} = 1,062 \text{ \AA}$ . Поскольку группы  $-C\equiv C-H$  и  $-C\equiv N$  изоэлектронны, а радикал  $CN$ , соответствующий радикалу  $C_2H$ , изучен весьма детально, авторы работы [3266] оценили силовую постоянную и частоту колебаний связи  $C\equiv C$  в радикале  $C_2H$  на основании сравнения силовых постоянных связей  $C\equiv C$  и  $C\equiv N$  в различных соединениях, содержащих подобные группы с тройными связями. Силовая постоянная связи  $C-H$  в  $C_2H$  была принята равной соответствующей постоянной в  $C_2H_2$ , а постоянная деформационных колебаний  $f_{\alpha} = 0,210 r_{C-H}$ . На основании оцененных силовых постоянных авторы рассчитали частоты колебаний  $C_2H$ :  $\nu_1 = 3216,7$ ,  $\nu_2 = 639,4$  и  $\nu_3 = 1923,4 \text{ см}^{-1}$ . Найденные таким образом значения основных частот и межатомных расстояний  $r_{C\equiv C}$  и  $r_{C-H}$  удовлетворительно согласуются с величинами, рекомендуемыми в настоящем Справочнике.

термодинамических функций приведены в табл. 138, 139, 140, 144, 145, 146, 150, 151, 153, 157, 158, 159, 211 и 214 II тома Справочника.

При расчете термодинамических функций этих газов различие постоянных изотопных модификаций их молекул не учитывалось.

**СН, CF и СС1.** Термодинамические функции метана, монофторида и монохлорида углерода, приведенные в табл. 138 (II), 144 (II) и 157 (II), были вычислены по уравнениям (II. 161) и (II. 162) на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 176. Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{d}{dT} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II. 138)] без введения поправок на ограничение числа вращательных уровней основного электронного состояния. Молекулы СН, CF и СС1 имеют основные электронные состояния  $^2\Pi_r$ . Согласно принятым молекулярным постоянным, отношение  $A/B_0$  для СН имеет величину порядка 1,95, и, следовательно, характер связи в этой молекуле близок к случаю Гунда *b*. В соответствии с этим при расчете термодинамических функций метана величины  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II. 161) и (II. 162) вычислялись по формулам (II. 153) и (II. 154.). Для молекул CF и СС1 отношение  $A/B$  имеет величины порядка  $\sim 55$  и  $\sim 190$  соответственно. Поэтому значения  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  при расчете термодинамических функций этих газов вычислялись по уравнениям (II. 151) и (II. 152).

Таблица 182

Значения постоянных для расчета термодинамических функций СН, CF и СС1

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^3$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^8}{T}$ | $\frac{f_0}{T} \cdot 10^{10}$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------|---------|
|          | град     | —              | —                    | —                    | град <sup>-1</sup> |                            | град <sup>-2</sup>            | кал/моль·град |         |
| СН       | 4127,2   | 22,4508        | 3,7369               | 13,96                | 0,0490043          | 9,79                       | -1,13                         | -2,8717       | 4,0838  |
| CF       | 1882,1   | 8,3002         | 1,3475               | 1,90                 | 0,493201           | 4,66                       | —                             | 2,9274        | 9,8824  |
| СС1      | 1256,9   | 8,0128         | 0,9680               | 0,937                | 1,00264            | 5,44                       | —                             | 5,6055        | 12,5610 |

В табл. 182 приводятся значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих жесткого ротатора и поступательного движения в уравнениях (II. 161) и (II. 162), величин  $\theta$  и  $x$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II. 137) и (II. 138). Возбужденные электронные состояния молекул CF и СС1 при расчете термодинамических функций обоих газов во внимание не принимались, так как при 6000° К вклад этих состояний в значения  $\Phi_T^*$  не превышает 0,005 кал/моль·град. Вклады состояний  $A^2\Delta$ ,  $B^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma$  молекулы СН вычислялись по соотношениям (II. 127), т. е. с учетом различия частот колебаний и вращательных постоянных СН в основном и возбужденных состояниях.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций метана, монофторида и монохлорида углерода связаны с отсутствием экспериментальных данных об энергии их высоких колебательных уровней в основном электронном состоянии. Однако в связи с тем, что энергии диссоциации СН, CF и СС1 близки к значениям, полученным линейной экстраполяцией по постоянным, принятым в Справочнике (см. стр. 627, 630 и 633), соответствующие погрешности должны быть незначительны и не превышают 0,1 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$ . Погрешности из-за пренебрежения необходимостью ограничения числа вращательных уровней основных электронных состояний молекул газов не превышают 0,05 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$ . Общие погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  для СН, CF и СС1 приведены в табл. 184.

Термодинамические функции СН вычислялись Цейзе [4382], А. Гурвичем и Фростом [168] ( $T \leq 5000^\circ \text{K}$ ), Уордом и Хасси [4149] ( $2000 \leq T \leq 5000^\circ \text{K}$ ), Рибо [3426]

( $T \leq 3500^\circ \text{K}$ ), Крѣпелином, Нейманом и Уинтером [2489] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ). Все эти расчеты выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, а мультиплетность состояния  $X^2\Pi$  учитывалась слагаемым  $R \ln 4$ . Применение приближенного метода расчета и неточных значений молекулярных постоянных СН привело к тому, что термодинамические функции метана, вычисленные в этих работах, содержат значительные ошибки, особенно при высоких температурах. С данными настоящего Справочника лучше всего согласуются результаты расчета Уорда и Хасси (расхождения в пределах от  $0,04 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $\Phi_{2000}^*$  до  $0,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в  $S_{6000}^\circ$ ) и Цейзе (расхождения в пределах  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ). В работе Рибо, по-видимому, допущены грубые ошибки, в связи с чем полученные им величины отличаются от приведенных в табл. 138 (II) на  $3\text{—}4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Термодинамические функции СН, вычисленные Цейзе, приведены в его книге [4384].

Термодинамические функции CF в периодической литературе не публиковались, в американской литературе имеются ссылки на таблицы термодинамических функций CF, рассчитанные в Бюро стандартов США и оставшиеся неизвестными авторам настоящего Справочника. Маргрэйв в книге [2775] приводит значения  $\Phi_T^*$  монофторида углерода для  $2000 \leq T \leq 5000^\circ \text{K}$ , которые хорошо согласуются с данными табл. 144 (II).

Термодинамические функции CCl были вычислены в работе Дж. Гордона [1816] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ) по колебательным постоянным, найденным Венкатесварлу (см. стр. 608) и вращательным постоянным  $B_e = 0,616$  и  $\alpha_1 = 0,001 \text{ см}^{-1}$ . Расхождения между результатами этого расчета и величинами, приведенными в табл. 157 (II), составляют  $0,1\text{—}0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Они обусловлены различием постоянных CCl, принятых в расчетах (в работе [1816] метод расчета не указан).

Термодинамические функции CF, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Расхождения между соответствующими данными для СН и CCl, достигающие  $0,05$  и  $0,62 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $S_{6000}^\circ$ , обусловлены уточнением постоянных молекул этих газов.

$\text{CH}_2$ . Термодинамические функции метилена, приведенные в табл. 139 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242). Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 178. В табл. 183 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241)

Таблица 183

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  и их фтор-хлорзамещенных

| Вещество              | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $C'_\Phi$     | $C'_S$      |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|-------------|
|                       | град       |            |            |            |            |            | кал/моль·град |             |
| $\text{CH}_2$         | 4316,4     | 1582,7 (2) | 4604,1     | —          | —          | —          | $-3,2809^a$   | $3,6746^a$  |
| $\text{CH}_3$         | 4316,4     | 1438,8     | 4460,3 (2) | 2374,0 (2) | —          | —          | $-5,9373$     | $2,0118$    |
| $\text{C}_2\text{H}$  | 4748,0     | 863,27 (2) | 2920,7     | —          | —          | —          | $2,1998^a$    | $9,1553^a$  |
| $\text{CF}_2$         | 1671,9     | 958,95     | 2129,4     | —          | —          | —          | $3,8366$      | $11,7857$   |
| $\text{CF}_3$         | 1330,9     | 906,44     | 1740,9 (2) | 791,34 (2) | —          | —          | $8,1519$      | $16,1010$   |
| $\text{C}_2\text{F}$  | 3568,2     | 517,96 (2) | 1568,3     | —          | —          | —          | $6,5850^a$    | $13,5405^a$ |
| $\text{CHF}$          | 4316,4     | 1726,6     | 2302,1     | —          | —          | —          | $-0,2915$     | $7,6576$    |
| $\text{CH}_2\text{F}$ | 4316,4     | 4316,4     | 1582,7     | 1726,6     | 2158,2     | 2014,3     | $1,1914$      | $9,1405$    |
| $\text{CHF}_2$        | 4316,4     | 1654,6     | 1726,6     | 863,27     | 1942,4     | 2014,3     | $6,7454$      | $14,6945$   |
| $\text{CCl}_2$        | 1050,3     | 489,2      | 1438,8     | —          | —          | —          | $8,4659$      | $16,4146$   |
| $\text{CCl}_3$        | 884,86     | 496,38     | 1194,2 (2) | 395,67 (2) | —          | —          | $13,3945$     | $21,3432$   |

<sup>a</sup> Приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ .

и (II.242), вычисленные по принятым молекулярным постоянным  $\text{CH}_2$ , а также величин  $\theta_n$  для расчета колебательных составляющих в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . Поскольку выше было принято, что  $\text{CH}_2$  имеет основное состояние  $^3\Sigma$  (см. стр. 613), в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 3$ .

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций метилена обусловлены отсутствием экспериментальных данных о колебательных постоянных  $\text{CH}_2$  (до 0,5—0,8 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ ), а также отсутствием данных, необходимых для учета отклонений молекулы  $\text{CH}_2$  от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (до 0,5 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ ). Молекула  $\text{CH}_2$ , согласно данным Герцберга (см. стр. 612), имеет синглетное электронное состояние  $^1A_1$  с низкой энергией возбуждения, величина которой в настоящее время неизвестна. При расчете термодинамических функций  $\text{CH}_2$  составляющие этого состояния не учитывались из-за отсутствия данных о его энергии возбуждения. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , обусловленные этим обстоятельством, составляют 2, 2,5 и 3 кал/моль·град, если энергия состояния  $^1A_1$  равна нулю и 0, 2 и 2,5 кал/моль·град, если она равна 2000 см<sup>-1</sup>. Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  метилена при 298,15; 3000 и 6000° К приведены в табл. 184

Таблица 184

Погрешности в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$   $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  и их фтор-хлорзамещенных

| Вещество          | $\delta\Phi_{298,15}^*$ | $\delta\Phi_{3000}^*$ | $\delta\Phi_{6000}^*$ | Вещество         | $\delta\Phi_{298,15}^*$ | $\delta\Phi_{3000}^*$ | $\delta\Phi_{6000}^*$ |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| CH                | 0,02                    | 0,1                   | 0,2                   | CF               | 0,02                    | 0,1                   | 0,2                   |
| CH <sub>2</sub>   | 0,2                     | 1,2                   | 2,0                   | CF <sub>2</sub>  | 0,2                     | 0,8                   | 1,2                   |
| CH <sub>3</sub>   | 0,3                     | 1,3                   | 2,0                   | CF <sub>3</sub>  | 0,8                     | 3,0                   | 4,0                   |
| C <sub>2</sub> H  | 0,1                     | 1,0                   | 1,7                   | C <sub>2</sub> F | 0,3                     | 2,0                   | 3,0                   |
| CHF               | 0,2                     | 1,5                   | 2,5                   | CCl              | 0,02                    | 0,1                   | 0,2                   |
| CH <sub>2</sub> F | 1,0                     | 2,8                   | 4,0                   | CCl <sub>2</sub> | 0,3                     | 1,5                   | 2,0                   |
| CHF <sub>2</sub>  | 1,0                     | 3,0                   | 4,0                   | CCl <sub>3</sub> | 1,0                     | 3,5                   | 5,0                   |

Термодинамические функции метилена вычислялись в работах Цейзе [4382] ( $T \leq 1500^\circ \text{K}$ ), А. Гурвича и Фроста [168] ( $T \leq 5000^\circ \text{K}$ ), Рибо [3426] ( $T \leq 3500^\circ \text{K}$ ) и Крёпелина, Неймана и Уинтера [2489] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ). Все эти расчеты выполнены в предположении, что молекула  $\text{CH}_2$  имеет нелинейную структуру и синглетное основное электронное состояние. Разница в типе основного электронного состояния и структуре  $\text{CH}_2$  обуславливает значительные расхождения между результатами этих расчетов и данными табл. 139 (II).

Расхождения между результатами расчетов [2489, 3426] и данными настоящего Справочника составляют около 1 кал/моль·град при 1000° К и уменьшаются с увеличением температуры. Результаты расчета А. Гурвича и Фроста отличаются от приведенных в табл. 139 (II) на величины до 0,3 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и до 1 кал/моль·град в значениях  $S_T^*$ . При увеличении температуры расхождения изменяют знак.

Расхождения между значениями термодинамических функций  $\text{CH}_2$ , вычисленными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены теми же причинами. В значениях  $\Phi_T^*$  они достигают максимальной величины при 1000° К (около 1,3 кал/моль·град), в значениях  $S_T^*$  уменьшаются от 1,6 кал/моль·град при 298,15° К, проходят через нуль около 4000° К и вновь возрастают до 0,3 кал/моль·град при 6000° К.

CHF, CF<sub>2</sub> и CCl<sub>3</sub>. Термодинамические функции трех рассматриваемых газов, приведенные в табл. 150, 145, 158 II тома Справочника, были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 178. В табл. 183 приводятся значе-

ния постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для расчета вращательно-поступательных составляющих в значениях термодинамических функций этих газов, а также  $\theta_n$  для нахождения колебательных составляющих  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  по таблицам гармонического осциллятора.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций CHF, CF<sub>2</sub> и CCl<sub>2</sub> при низких температурах обусловлены отсутствием экспериментальных данных о вращательных постоянных и геометрических параметрах этих молекул<sup>1</sup>; при высоких температурах к ним добавляются ошибки из-за отсутствия экспериментальных данных о частотах колебаний, применения приближенного метода расчета и неучета возбужденных электронных состояний этих молекул. Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  для CHF, CF<sub>2</sub> и CCl<sub>2</sub> при 298,15, 3000 и 6000° К приведены в табл. 184.

Расчеты таблиц термодинамических свойств CF<sub>2</sub> в литературе не публиковались, хотя имеются указания на то, что такие расчеты проводились в Бюро стандартов США. Маргрейв (см. [2775]) приводит значения  $\Phi_T^*$  для двухфтористого углерода при  $T \leq 5000^\circ$  К без указания на метод расчета и принятые постоянные CF<sub>2</sub>. Соответствующие значения согласуются с приведенными в табл. 145 (II) в пределах 0,1 кал/моль·град.

Расхождения между значениями термодинамических функций CF<sub>2</sub>, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, связаны с некоторым уточнением принятых значений основных частот и структурных параметров; они не превышают 0,03 и 0,14 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . Термодинамические функции CCl<sub>2</sub> в первом и настоящем изданиях Справочника идентичны. Другие расчеты термодинамических функций CCl<sub>2</sub> в литературе неизвестны.

Термодинамические функции CHF публикуются впервые.

CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>. Термодинамические функции метила и четырех других рассматриваемых газов, приведенные в табл. 140, 146, 151, 153 и 159 II тома Справочника, были вычислены по уравнениям (II. 24<sup>3</sup>) и (II. 244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 180. В табл. 183 приводятся значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для расчета вращательно-поступательных составляющих в значениях термодинамических функций, а также значения  $\theta_n$  для расчета колебательных составляющих по таблицам гармонического осциллятора. Поскольку молекулы этих газов должны иметь дублетные основные состояния, в значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций метила и остальных газов связаны с отсутствием экспериментальных данных о структуре молекул, их частотах колебаний и вращательных постоянных; величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и 6000° К даны в табл. 184.

Термодинамические функции метила вычислялись в работах А. Гурвича и Фроста [168] ( $T \leq 5000^\circ$  К), Цейзе [4382] ( $T \leq 1600^\circ$  К), Рибо [3426] ( $T \leq 3500^\circ$  К) и Крёпелина. Неймана и Уинтера [2489] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 6000^\circ$  К). Расхождения между результатами расчета [168] и данными Справочника достигают 1,5—1,7 кал/моль·град и обусловлены, во-первых, тем, что для плоской модели CH<sub>3</sub> число симметрии равно 6, в то время как для пирамидальной оно равно трем, и, во-вторых, некоторым различием принятых значений молекулярных постоянных. Расхождения между данными Справочника и расчетом Рибо также имеют величину порядка 1,5 кал/моль·град и, по-видимому, связаны с различием принятых моделей молекулы CH<sub>3</sub> или пренебрежением в работе [3426] статистическим весом основного состояния этой молекулы. Данные Цейзе и Крёпелина и др. отличаются от значений, приведенных в Справочнике, на 0,1—0,2 кал/моль·град, по-видимому, из-за некоторого различия принятых значений молекулярных постоянных.

Расчеты термодинамических функций CF<sub>3</sub> в периодической литературе не публиковались. Значения  $\Phi_T^*$  трехфтористого углерода, рекомендуемые Маргрейвом в книге [2775] и основанные на неизвестных расчетах, отличаются от приведенных в табл. 146 (II) на 0,7—0,9 кал/моль·град.

<sup>1</sup> Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  молекул CCl<sub>2</sub> и CCl<sub>3</sub>, из-за того, что  $r_{C-Cl}$  принято равным 1,76Å, а не 1,70Å (см. стр. 615 и 619), составляют около 0,2 кал/моль·град.

Термодинамические функции  $\text{CCl}_3$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Расхождения между соответствующими данными для  $\text{CH}_3$  и  $\text{CF}_3$ , обусловленные некоторыми изменениями значений молекулярных постоянных, принятых для расчетов, достигают 0,2 и 0,08 *кал/моль · град* соответственно. Другие расчеты термодинамических функций  $\text{CCl}_3$  в литературе неизвестны; термодинамические функции  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CHF}_2$  публикуются впервые.

$\text{C}_2\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}$ . Термодинамические функции  $\text{C}_2\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}$ , приведенные в табл. 211 (II) и 214 (II), были вычислены по уравнениям (II. 241) и (II. 242) в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 181. В табл. 183 приводятся значения  $C_F$  и  $C_S$  для расчета вращательно-поступательных составляющих в термодинамических функциях этих газов, а также  $\theta_n$  для нахождения колебательных составляющих по таблицам гармонического осциллятора. Поскольку молекулы  $\text{C}_2\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}$  имеют дублетные основные электронные состояния  $^2\Sigma$ , в значения  $C_F$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Погрешности в вычисленных значениях функций  $\text{C}_2\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}$  связаны с отсутствием экспериментальных данных о постоянных этих молекул и с использованием приближенного метода расчета. Оцененные величины погрешностей в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К приведены в табл. 184.

Термодинамические функции  $\text{C}_2\text{H}$  были вычислены недавно в работе Плюстера и Рида [3266] по оцененным значениям молекулярных постоянных (см. стр. 622) для  $T \leq 3500^\circ \text{K}$ . Расхождения между данными этих авторов и значениями, приведенными в табл. 211 (II), имеют величину порядка 1,5 *кал/моль · град*. Они обусловлены главным образом тем, что в работе [3266] статистический вес основного состояния молекулы  $\text{C}_2\text{H}$  принят равным 1.

В литературе отсутствуют данные о других расчетах термодинамических функций  $\text{C}_2\text{H}$ , а также  $\text{C}_2\text{F}$ .

### § 83. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

**СН (газ).** В спектре СН (а также СD) имеет место преддиссоциация в состояниях  $A^2\Delta$ ,  $B^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma$  [1694]. Наиболее точное значение энергии диссоциации СН, равное примерно 28 000  $\text{см}^{-1}$ , было найдено Геро [1694] по предельной кривой для вращательных уровней состояний  $B^2\Sigma$  молекул СН и СD, у которых диссоциация при вращении происходит на уровнях  $v = 0$  и  $v = 1$ . Сэтим значением хорошо согласуются результаты исследований преддиссоциации в состояниях  $A^2\Delta$  и  $C^2\Sigma$ , согласно которым энергия диссоциации СН равна 29 500 и 28 800  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

На основании данных, полученных Геро в работе [1694], Гейдон [1668] и Герцберг [2020] рекомендуют для энергии диссоциации СН 28 000  $\text{см}^{-1}$ , или 80 *ккал/моль*.

Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $X^2\Pi$  по постоянным, полученным в работе Кисс и Бройда [2394] (см. стр. 606), дает  $D_0(\text{CH}) = 30\,500 \text{ см}^{-1}$  (порядка 87,2 *ккал/моль*). Более короткая и, следовательно, более точная линейная экстраполяция колебательных уровней  $B^2\Sigma$  приводит с учетом энергии возбуждения этого состояния к значению  $D_0(\text{CH}) = 29\,000 \text{ см}^{-1}$  (порядка 82,9 *ккал/моль*). Это значение хорошо согласуется с величинами, полученными при исследовании преддиссоциаций в спектре СН, хотя и является менее точным.

В настоящем Справочнике принимается

$$D_0(\text{CH}) = 80 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

Этому значению соответствует

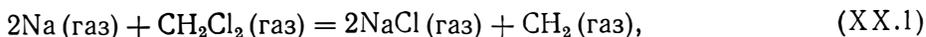
$$\Delta H^\circ_f(\text{CH, газ}) = 141,217 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{CH}_2$  (газ).** Значение энергии отрыва атома водорода от молекулы  $\text{CH}_3$  и связанное с ним значение теплоты образования  $\text{CH}_2$  может быть вычислено по результатам исследования кинетики некоторых реакций и определения потенциалов появления ионов при электронной бомбардировке метана и метила.

Кистяковский и Розенберг [2419] исследовали кинетику фотохимического разложения кетена в присутствии этилена и определили энергию активации реакции  $\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ . На основании этой величины и ряда предположений о механизме разложения авторы нашли, что нижняя граница энергии отрыва атома водорода от радикала  $\text{CH}_3$  дается неравенством  $D(\text{CH}_2 - \text{H}) \geq 71$  ккал/моль. Используя результаты некоторых других измерений, авторы работы [2419] пришли к выводу, что  $D(\text{CH}_2 - \text{H})$  составляет около 80 ккал/моль ( $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) \approx 62$  ккал/моль). Погрешность полученного значения энергии диссоциации по оценке [255] может составлять около  $\pm 10$  ккал/моль.

Фрей и Кистяковский [1608] обнаружили, что радикалы  $\text{CH}_2$ , полученные при фотохимическом разложении кетена, вступают в реакцию с этиленом, пропаном, циклопропаном и бутаном. Гессер и Стиси [1703] установили, что радикалы  $\text{CH}_2$  реагируют также с водородом с образованием  $\text{CH}_3$ . Как отметил Тротман-Диккенсон [4021], чтобы эти реакции были возможны, необходимо, чтобы  $D(\text{CH}_2 - \text{H})$  была больше или равна 101 ккал/моль. Однако этот вывод не бесспорен, так как радикалы  $\text{CH}_2$ , образующиеся при фотохимическом разложении кетена, по-видимому, обладают избыточной энергией, что объясняет их повышенную реакционную способность.

Верхняя граница энергии диссоциации метила  $D(\text{CH}_2 - \text{H})$  была рассчитана Лейдлером и Кейси [2541] на основании результатов исследования хемилюминесценции, возникающей при реакции хлористого метилена с парами натрия [693]. В этой работе была найдена граница теплового эффекта реакции



которая превышает 48,3 ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) \leq 69$  ккал/моль и  $D(\text{CH}_2 - \text{H}) \leq 87$  ккал/моль.

Рид [3411а], используя данные по кинетике разложения циклобутана [1678а], вычислил  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2, \text{газ}) = 64$  ккал/моль. Эта работа вызвала ряд критических замечаний Тротмана-Диккенсона [4021], который считает, что  $D(\text{CH}_2 - \text{H})$  должна быть больше 101 ккал/моль (или  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) \geq 82$  ккал/моль). В работе [3411б] Рид приводит доводы, подтверждающие величину, предложенную им в работе [3411а].

Лонг [2642] на основании многочисленных данных по кинетике разложения метана, реакциям метильных радикалов и по непрерывному спектру молекулы  $\text{CH}_2\text{CO}$  рекомендует для теплоты образования  $\text{CH}_2$  величину  $70 \pm 15$  ккал/моль.

Мак-Дауэлл и Уоррен [2702] измерили потенциал появления иона  $\text{CH}_2^+$  из метана и вычислили  $D_{500}(\text{CH}_2 - \text{H}) \leq 80 \pm 5$  ккал/моль. При этом они предполагали, что при диссоциативной ионизации  $\text{CH}_4$ , помимо  $\text{CH}_2^+$ , образуется молекула водорода. Этому значению энергии диссоциации соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) = 60$  ккал/моль. Как указывает Коттрелл [255], найденный Мак-Дауэллом и Уорреном [2702] потенциал появления ионов  $\text{CH}_2^+$ , по-видимому, занижен и соответственно занижена вычисленная по этим данным теплота образования  $\text{CH}_2$ . Анализ данных Мак-Дауэлла и Уоррена [2702] позволил Коттреллу [255] дать следующую оценку:  $D_{500}(\text{CH}_2 - \text{H}) = 86$  ккал/моль ( $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) = 66$  ккал/моль).

Измерения потенциалов появления ионов  $\text{CH}_2^+$  из метана позволили Брэнсону и Смиту [904] определить нижнюю границу энергии диссоциации:  $D(\text{CH}_2 - \text{H}) \geq 88$  ккал/моль, или  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) \geq 61$  ккал/моль. Однако эта оценка может иметь большую погрешность.

Лангер, Хиппл и Стивенсон [2559] определили потенциалы появления ионов  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  и  $\text{C}^+$  из метана, метила и метилена и потенциал ионизации  $\text{CH}_2$ . Комбинированием этих потенциалов была получена  $D_{500}(\text{CH}_2 - \text{H}) = 3,7 \pm 0,3$  эв =  $86 \pm 7$  ккал/моль, или  $D_0(\text{CH}_2 - \text{H}) = 83,4$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2) = 65,6$  ккал/моль<sup>1</sup>. В работе Уолдрона [4129] был измерен потенциал появления иона  $\text{CH}_2^+$  из  $\text{CH}_3$  и найдено значение  $D(\text{CH}_2 - \text{H}) = 3,39 \pm 0,22$  эв, или  $78 \pm 5$  ккал/моль, совпадающее в пределах погрешностей с найденным Лангером и др. [2559].

<sup>1</sup> В работе [1125а] было получено значение потенциала ионизации  $\text{CH}_3$ , которое оказалось в очень хорошем соответствии с найденным Лангером и др. [2559]. Это совпадение является косвенным подтверждением правильности значения  $D(\text{CH}_2 - \text{H})$ , полученного в работе [2559].

Значения энергии диссоциации  $D(\text{CH}_2 - \text{H})$ , вычисленные на основании потенциала появления  $\text{CH}_2^+$  из  $\text{CH}_3$  [2559, 4129], более надежны по сравнению с результатами расчетов, основанных на потенциале появления  $\text{CH}_2^+$  из  $\text{CH}_4$  [2702, 904], так как в последнем случае процесс диссоциативной ионизации включает разрыв нескольких связей и допускает различные интерпретации.

Наиболее полное исследование потенциалов появления иона  $\text{CH}_2^+$  было проведено в работе Лангера, Хиппла и Стивенсона [2559]. В этой же работе был измерен потенциал ионизации  $\text{CH}_2$ .

На основании данных этой работы в Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_2, \text{газ}) = 66 \pm 15 \text{ ккал/моль}^1.$$

Это значение находится в хорошем соответствии с результатами расчетов, основанных на кинетических измерениях [2419, 4129, 3411a], ему соответствует

$$D_0(\text{CH}_2) = 206,849 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{CH}_3$  (газ).** Теплота образования метила может быть вычислена на основании измерения энергии отрыва атома водорода от метана. Последняя величина определялась различными методами.

Исследуя кинетику пиролиза  $\text{CH}_3\text{J}$ , Батлер и Полани [1036] нашли  $D(\text{CH}_3 - \text{J}) = 54,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ . Этой величине соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_3) = 35,3 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0(\text{CH}_3 - \text{H}) = 102,9 \text{ ккал/моль}$ . Однако дальнейшие исследования (см. [255]) показали, что механизм пиролиза  $\text{CH}_3\text{J}$  более сложен, чем это считали Батлер и Полани [1036].

Наиболее точное определение энергии отрыва атома водорода от молекулы метана было выполнено Кистяковским, Артсдаленом и Андерсеном [548, 571, 547, 2413]. Эти авторы исследовали кинетику фотобромирования метана. Скорость реакции определялась путем фотометрического измерения концентрации брома. В результате исследования была определена энергия активации реакции

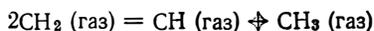


равная  $E_{453} = 17,8 \text{ ккал/моль}$ . Для обратной реакции энергия активации оказалась равной  $2 \text{ ккал/моль}$  [2413]. Тепловой эффект реакции бромирования (XX.2) равен в этом случае  $\Delta H_{453} = 15,8 \text{ ккал/моль}$ . На основании этой величины и принятых в Справочнике энтальпий и теплот образования компонентов реакции были найдены  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_3) = 33,9 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0(\text{CH}_3 - \text{H}) = 101,6 \text{ ккал/моль}$ .

Обзоры многочисленных измерений энергии отрыва атома водорода от молекулы метана, выполненных методом электронного удара, приведены в работах Стивенсона [3854], Мак-Дауэлла и Уоррена [2702] и Коттрелла [255]. Среднее значение  $D_{500}(\text{CH}_3 - \text{H})$ , полученное этим методом, составляет  $102 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ , или  $D_0(\text{CH}_3 - \text{H}) = 99,6 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ f_0(\text{CH}_3) = 32 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ . В последующих работах Брэнсона и Смита [904], Лоссинга, Инголда и Гендерсона [2661], Стивенсона [3855] и Лангера, Хиппла и Стивенсона [2559] это значение  $D_{500}(\text{CH}_3 - \text{H})$  было подтверждено.

Теплота образования метила может быть также вычислена по измеренным Лоссингом, Инголдом и Гендерсоном [2661] энергиям диссоциации связи ряда соединений типа  $\text{CH}_3\text{X}$ , где X — галоген. Исследование проводилось методом электронного удара. Пересчет полу-

<sup>1</sup> В тезисах доклада Чупки, Меши и Берковича [1113a], опубликованных после окончания работы с настоящим разделом Справочника, приведены результаты масс-спектрометрических определений состава продуктов реакции графита с водородом. Используя отношение измеренных интенсивностей ионных токов  $\text{C}^+$  и  $\text{CH}_2^+$  и термодинамические функции  $\text{CH}_2$ , Чупка и др. вычислили значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CH}_2, \text{газ}) = 80 \text{ ккал/моль}$ . По интенсивностям ионных токов  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  и  $\text{CH}_3^+$  авторы [1113a] нашли значение константы равновесия реакции



и ее теплового эффекта. Вычисленное на основании этих измерений значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CH}_2, \text{газ})$  равно  $86 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, значения  $\Delta H^\circ f(\text{CH}_2, \text{газ})$ , найденные в работе Чупки и др. [1113a], оказались значительно больше полученных в предыдущих работах.

ченных этими авторами результатов с учетом принятых в Справочнике значений теплот образования соответствующих соединений приводит к  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{CH}_3) \approx 31 \text{ ккал/моль}$ .

Шварц [3912] исследовал кинетику термического разложения  $\text{CH}_3\text{Br}$  в токе толуола и нашел  $D(\text{CH}_3 - \text{Br}) = 68 \text{ ккал/моль}$ . Этому значению соответствует  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{CH}_3) = 34,9 \text{ ккал/моль}$ .

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CH}_3, \text{ газ}) = 33,9 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

найденное в работах Кистяковского, Артсдалена и Андерсона [548, 571, 547, 2413]. Работы этих авторов наиболее точны. Довольно высокая погрешность принятого значения оценивалась с учетом результатов масс-спектрометрических измерений. Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{CH}_3) = 290,581 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

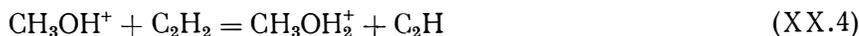
**$\text{C}_2\text{H}$  (газ).** Чертон [1095] исследовал процесс образования диацетиленов из ацетиленов под действием ультрафиолетового излучения. Предположив, что первичным актом является отрыв атома водорода, Чертон по длинноволновой границе радиации, инициирующей эту реакцию, нашел  $D(\text{C}_2\text{H} - \text{H}) \leq 121 \text{ ккал/моль}$ . Близкое значение этот же автор получил в работе [1096], основываясь на эмпирической зависимости энергии диссоциации связи углерод — углерод в различных соединениях от длины соответствующей связи.

При исследовании полимеризации ацетиленов под действием фотосенсибилизированных атомов ртути Ле-Рой и Стиси [2595] нашли для верхней границы  $D(\text{C}_2\text{H} - \text{H})$  значения 112,2 и 120,7 ккал/моль в зависимости от принимаемого механизма реакции.

Франкевич и Тальрозе [429] при помощи разработанного ими метода исследовали столкновения некоторых ионов и молекул в специальном масс-спектрометре. Франкевич и Тальрозе установили, что реакции



и



в таких условиях не протекают. Это свидетельствует о том, что соответствующие реакции не могут быть экзотермическими [406]. На основании этого наблюдения Франкевич и Тальрозе пришли к выводу, что  $D(\text{C}_2\text{H} - \text{H})$  должна быть больше 117 ккал/моль, или  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{C}_2\text{H}) > 120 \text{ ккал/моль}$ .

Подробное исследование потенциалов появления различных ионов из ацетиленов и его гомологов было выполнено Котсом и Андерсоном [1138]. В результате проведенного исследования авторами работы [1138] были вычислены значения теплоты образования радикала  $\text{C}_2\text{H}$ , лежащие в интервале от 110 до 153 ккал/моль (это соответствует энергиям диссоциации от 107 до 150 ккал/моль) в зависимости от исходного вещества. Было обнаружено, что продукты диссоциативной ионизации некоторых веществ, например ацетиленов, обладают избыточной кинетической энергией. Наиболее точное измерение было выполнено в случае 1-бутина. На основании полученных данных авторы работы [1138] рекомендуют  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{C}_2\text{H}) = 112 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ ; ему соответствует  $D_0(\text{C}_2\text{H} - \text{H}) = 109 \text{ ккал/моль}$ .

Сделать достаточно обоснованный выбор значения теплоты образования  $\text{C}_2\text{H}$  в настоящее время не представляется возможным. В Справочнике принимается значение теплоты образования радикала  $\text{C}_2\text{H}$

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{C}_2\text{H}, \text{ газ}) = 116 \pm 10 \text{ ккал/моль};$$

это значение есть среднее между результатами, полученными в работах [429, 1138]. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{C}_2\text{H}) = 274, 802 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

**CF (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $\text{X}^2\Pi$  молекулы CF по постоянным, принятым в Справочнике (см. табл. 176), приводит к значению  $D_0(\text{CF}) = 39\,000 \text{ см}^{-1} = 111,5 \text{ ккал/моль}$ . Более короткая экстраполяция колебатель-

ных уровней возбужденного состояния  $B^2\Sigma$  по постоянным, приведенным в табл. 176, дает для диссоциационного предела этого состояния по отношению к уровню  $v = 0$  состояния  $X^2\Pi$  значение  $61\,700\text{ см}^{-1}$ . В предположении, что состояние  $B^2\Sigma$  молекулы CF коррелирует с атомными состояниями  $C(1S_0) + F(2P_{1/2})$ , этот диссоциационный предел соответствует значению энергии диссоциации  $D_0(\text{CF}) = 40\,050\text{ см}^{-1} = 114\text{ ккал/моль}$ , которое хорошо согласуется с величиной, полученной линейной экстраполяцией для основного состояния. Гейдон [1668] значение диссоциационного предела состояния  $B^2\Sigma$ , найденное Андрусом и Барроу [557], уменьшает на  $2800\text{ см}^{-1}$  и принимает для энергии диссоциации CF значение  $37\,250 \pm 2400\text{ см}^{-1}$ , или  $106,5 \pm 6,9\text{ ккал/моль}$ . Анализ графиков зависимости  $\Delta G(v + 1/2)$  от  $v$  и  $\Delta G(v + 1/2)$  от  $G(v)$  показывает, что значение, рекомендуемое Гейдоном [1668], требует слишком быстрого схождения уровней состояния  $B^2\Sigma$  молекулы CF. Поэтому в Справочнике принимается несколько большее значение диссоциационного предела состояния  $B^2\Sigma$  ( $39\,500\text{ см}^{-1}$ ), или

$$D_0(\text{C}_2\text{F}) = 108 \pm 5\text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CF}, \text{газ}) = 80,085 \pm 5\text{ ккал/моль}.$$

$\text{CF}_2$  (газ). Аткинсон [586] исследовал кинетику фотодиссоциации тетрафторэтилена и, полагая, что первой стадией процесса является разрыв двойной связи, нашел  $D(\text{CF}_2 = \text{CF}_2) < 112\text{ ккал/моль}$ , чему соответствует значение теплоты образования  $\text{CF}_2$ , большее  $-25\text{ ккал/моль}$  и  $D(\text{CF}_2 - \text{F}) < 113\text{ ккал/моль}$ .

Рид и Рабинович [3410] исследовали кинетику реакции взаимодействия паров натрия с галоидозамещенными метана и пришли к выводу, что энергия активации вторичной реакции  $\text{CF}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{NaF}$  не должна превышать  $3,5\text{ ккал/моль}$ . Отсюда авторы работы [3410] нашли, что теплота образования  $\text{CF}_2$  должна быть больше  $-18\text{ ккал/моль}$  и что  $D(\text{CF}_2 - \text{F}) \leq 120\text{ ккал/моль}$ .

Рид и Снедден [3412] измерили энергии последовательного отрыва атомов фтора от молекулы  $\text{CF}_4$ . Исследование проводилось методом электронного удара и привело к  $D_{500}(\text{CF}_2 - \text{F}) \leq 125 \pm 7\text{ ккал/моль}$  (теплота образования  $\text{CF}_2$  больше  $-14\text{ ккал/моль}$ ).

Маргрейв [2774] определил потенциал появления иона  $\text{CF}_2^+$  при диссоциативной ионизации  $\text{C}_2\text{F}_4$  и, используя оцененное значение потенциала ионизации  $I(\text{CF}_2) = 11 \pm 1\text{ эв}$ , вычислил значение энергии диссоциации  $D(\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2) = 93 \pm 20\text{ ккал/моль}^2$  и теплоту образования  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_2, \text{газ}) = -30 \pm 20\text{ ккал/моль}$ .

Поскольку расстояние между атомами углерода в  $\text{C}_2\text{F}_4$  меньше, чем в  $\text{C}_2\text{H}_4$ , можно предположить, что  $D(\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2)$  должна быть больше  $D(\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2) = 117,6\text{ ккал/моль}$  и соответственно  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_2)$  должна быть меньше  $-17\text{ ккал/моль}$ . Энергии последовательного отрыва атомов от молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$  равны (в  $\text{ккал/моль}$ ):

|        | $D(\text{CX}_3 - \text{X})$ | $D(\text{CX}_2 - \text{X})$ | $D(\text{CX} - \text{X})$ | $D(\text{C} - \text{X})$ |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| X = H  | 101,5                       | 83,7                        | 126,8                     | 80                       |
| X = Cl | 65,8                        | 61,6                        | 100,7                     | 80                       |

Отсюда видно, что наиболее прочной является связь  $\text{CX} - \text{X}$ , составляющая для этих молекул около 32,5% от энергии атомизации. Если принять, что  $D(\text{CF} - \text{F})$  составляет та-

<sup>1</sup> Следует отметить, что Кузьяков и Татевский [268], исследуя систему  $A^2\Sigma - X^2\Pi$ , не обнаружили в спектре полос, связанных с переходами с уровня  $v' = 2$ . Авторы работы [268] предположили, что между уровнями  $v' = 1$  и  $v' = 2$  состояния  $A^2\Sigma$  имеет место преддиссоциация, и на этом основании оценили верхнюю границу энергии диссоциации CF равной  $5,8\text{ эв}$  ( $133\text{ ккал/моль}$ ).

<sup>2</sup> Маргрейв [2774] в подтверждение принятого им значения  $D(\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2)$  ссылается на результаты расчетов Патрика [3197], который вычислил  $D(\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2) = 142$ ,  $D(\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2) = 149$  и  $D(\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2) = 105\text{ ккал/моль}$ , полагая, что энергии связей  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{F}$  в этих молекулах равны средним энергиям связей в  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_4$ . Это предположение очень грубое. Более точный расчет с использованием теплот образования  $\text{CH}_2$  и  $\text{CCl}_2$  приводит к значениям  $D(\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2) = 117,6$  и  $D(\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2) = 96\text{ ккал/моль}$ .

кую же долю от энергии атомизации, то это приведет к значениям  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_2) \approx \approx -50$  ккал/моль и  $D_0(\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2) \approx 51$  ккал/моль. Последняя величина представляется неоправданно низкой. По-видимому, правильнее считать:  $D_0(\text{CF} - \text{F}) > D_0(\text{CH} - \text{H}) = = 126,8$  ккал/моль. Это приводит к значению  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_2, \text{газ})$ , большему — 29 ккал/моль.

Таким образом, сопоставление энергий диссоциации и межатомных расстояний в молекулах  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , а также энергий последовательного отрыва атомов фтора от молекулы  $\text{CF}_4$  приводит к противоречивым результатам.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_2, \text{газ}) = -30 \pm 20 \text{ ккал/моль},$$

полученное Маргрейвом [2774]. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{CF}_2) = 236,585 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

Принятое значение нуждается в уточнении.

**$\text{CF}_3$  (газ).** Теплота образования  $\text{CF}_3$  может быть вычислена на основании измерений энергии диссоциации связей  $\text{CF}_3 - \text{X}$ , где X — атом водорода или галоида.

Сион и Шварц [3676, 3913, 3912, 3914] исследовали кинетику пиролиза  $\text{CF}_3\text{Br}$  в токе толуола и нашли  $D(\text{CF}_3 - \text{Br}) = 64,5$  ккал/моль. Исследуя кинетику фотолиза фтороформа в присутствии дейтероацетилена, Г. Притчард, Х. Притчард, Шифф и Тротман-Диккенсон [3328] нашли, что разность между  $D(\text{CH}_3 - \text{H})$  и  $D(\text{CF}_3 - \text{H})$  составляет 0,5 ккал/моль. Отсюда на основании принятых в Справочнике термохимических данных получается  $D(\text{CF}_3 - \text{H}) = 101,1$  ккал/моль. Позже эти же авторы в работе [3329] исследовали кинетику реакции взаимодействия радикала  $\text{CF}_3$  с метаном и, основываясь на энергии активации прямой и обратной реакции, подтвердили найденную ранее разность между значениями  $D(\text{CH}_3 - \text{H})$  и  $D(\text{CF}_3 - \text{H})$ . Однако результаты этих исследований не могут быть использованы для определения теплоты образования радикала  $\text{CF}_3$ , так как в настоящем Справочнике приняты значения теплот образования  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{CF}_3\text{H}$ , основанные на приведенных выше значениях  $D(\text{CF}_3 - \text{Br})$  и  $D(\text{CF}_3 - \text{H})$ .

Кинетика взаимодействия газообразного натрия с различными галоидозамещенными метана исследовалась Ходжинсом и Хейнсом [2092] и особенно подробно Ридом и Рабиновичем [3410, 3347]. Используя предложенное Оггом и Полани [3117] соотношение между энергиями активации и энергиями диссоциации связей и принимая за основу  $D(\text{CH}_3 - \text{Cl}) = = 81,2$  ккал/моль, что совпадает со значением, принятым в настоящем Справочнике, Рид и Рабинович нашли  $D(\text{CF}_3 - \text{Cl}) = 80 - 81$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_3) = = -118 \div -119$  ккал/моль.

Дайблер, Риз и Молер [1330] провели подробное масс-спектрометрическое исследование диссоциативной ионизации  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{CF}_3\text{J}$ . В частности, в этой работе были экспериментально измерены избыточные кинетические энергии продуктов диссоциативной ионизации. Однако отсутствие надежного значения потенциала ионизации  $\text{CF}_3$  не позволило использовать полученные результаты для вычисления теплоты образования  $\text{CF}_3$ .

Фармер, Гендерсон, Лоссинг и Марсден [1530] измерили потенциал ионизации  $\text{CF}_3$  и потенциалы появления иона  $\text{CF}_3^+$  и других ионов при диссоциативной ионизации  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$ . В частности, авторы [1530] нашли, что  $D_{500}(\text{CF}_3 - \text{J}) = = 57 \pm 4$ ,  $D_{500}(\text{CF}_3 - \text{F}) = 123 \pm 2$  и  $D_{500}(\text{CF}_3 - \text{H}) = 102 \pm 2$  ккал/моль. Этим энергиям диссоциации соответствуют теплоты образования трехфтористого углерода — 112, — 116 и — 118 ккал/моль. В работе Фармера и др. [1530] кинетическая энергия продуктов диссоциативной ионизации не учитывалась. Поэтому полученные значения  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_3)$  нужно рассматривать только как нижние границы, тем более что в аналогичной работе Дайблера, Риза и Молера [1330] было установлено, что во многих случаях продукты диссоциации обладают значительной кинетической энергией.

Рид и Снедден [3412] определили энергии последовательного отрыва атомов фтора от молекулы  $\text{CF}_4$  методом электронного удара. Для  $D_{500}(\text{CF}_3 - \text{F})$  эти авторы нашли величину меньшую или равную  $121 \pm 3$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CF}_3) \geq -118$  ккал/моль.

Наиболее точное значение теплоты образования  $\text{CF}_3$  было получено Ридом и Рабиновичем [3410, 3347]. Результаты масс-спектрометрических исследований приводят к менее точ-

ным и плохо согласованным между собой величинам. В Справочнике принято значение теплоты образования трехфтористого углерода

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CF}_3, \text{газ}) = -119 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

Этому значению соответствует

$$D_0(\text{CF}_3) = 344,085 \pm 2,5 \text{ ккал/моль.}$$

**C<sub>2</sub>F (газ).** Принятое в Справочнике значение энергии диссоциации радикала C<sub>2</sub>F

$$D_0(\text{C}_2\text{F}) = 293 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

было оценено по энергиям связей в молекулах C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HF, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H и C<sub>2</sub>. Этому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{C}_2\text{F}, \text{газ}) = 64,67 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

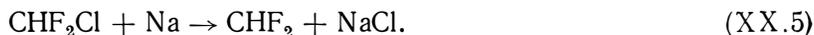
**CHF (газ).** Принятое в Справочнике значение теплоты образования радикала CHF

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CHF}, \text{газ}) = 8 \pm 20 \text{ ккал/моль}$$

было оценено при помощи средних энергий связей в радикалах CH<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub>. Аналогичный расчет теплот образования CHF<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>F показал хорошее соответствие с экспериментальными данными. Погрешность принятой величины зависит в первую очередь от погрешности теплоты образования радикала CF<sub>2</sub>. Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{CHF}) = 231,717 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

**CHF<sub>2</sub> (газ) и CH<sub>2</sub>F (газ).** Рид и Рабинович [3410] исследовали диффузионные пламена натрия с CHF<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>FCl<sub>2</sub> и другими соединениями и нашли энергии активации реакций типа



Используя предложенное Оггом и Полани [3117] соотношение между энергиями активации и энергиями диссоциации связей, Рид и Рабинович нашли, что D(CHF<sub>2</sub>—Cl) и D(CH<sub>2</sub>F—Cl) равны 81—82 ккал/моль. Этим значениям соответствуют теплоты образования CHF<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>F, равные —67 и —17 ккал/моль. Расчет теплот образований CHF<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>F, основанный на средних энергиях связей в радикалах CF<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>, приводит к значениям —68 и —17 ккал/моль соответственно.

В Справочнике принимаются следующие значения теплот образования:

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CHF}_2, \text{газ}) = -67 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CH}_2\text{F}, \text{газ}) = -17 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

которым соответствуют

$$D_0(\text{CHF}_2) = 325,217 \pm 5,1 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{CH}_2\text{F}) = 308,349 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

**CCl (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней энергии основного состояния X<sup>2</sup>Π молекулы CCl, выполненная по постоянным, найденным Кузяковым и Татевским [269], приводит к значению D<sub>0</sub>(CCl) ≅ 104 ккал/моль, а по постоянным, найденным Гордоном и Кингом [1819] и принятым в табл. 176, — около 78 ккал/моль. Оценка энергии диссоциации CCl по соотношению, предложенному Липпинкоттом и Шрёдером [2625], приводит к значению D<sub>0</sub>(CCl) = 80,5 ккал/моль. К близкому значению приводит также оценка на основании данных об энергиях диссоциации двухатомных соединений элементов IV и VII групп, приведенных в монографии Гейдона [1668].

Рид и Снедден [3412] методом электронного удара нашли D<sub>0</sub>(CCl) = 130 ± 20 ккал/моль. Эта величина представляется завышенной, так как средняя энергия связи в молекуле CCl<sub>4</sub> равна 77 ккал/моль<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Энергии диссоциации CF и CH меньше средних энергий связей в CF<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub>.

Нужно отметить, что значение  $D_0(\text{CCl})$ , полученное Ридом и Снедденом [3412], основано на определенной интерпретации целого ряда процессов, правильность которой не может быть установлена достаточно надежно.

Вычисление  $D_0(\text{CCl})$  по графическому методу Карапетьянца с использованием данных по  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  приводит к значениям от 73 до 103 ккал/моль (разброс объясняется в первую очередь тем, что экстраполяция резко снижает точность оценки).

В Справочнике принимается

$$D_0(\text{CCl}) = 80 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Отношение принятого значения  $D_0(\text{CCl})$  к средней энергии связи в  $\text{CCl}_4$  хорошо соответствует аналогичным отношениям в случаях  $\text{CF}$  и  $\text{CH}$ .

Принятому значению соответствует теплота образования

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CCl, газ}) = 118, 135 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{CCl}_2$  (газ).** Бланчард и Ле-Гофф [839] исследовали потенциалы появления различных продуктов диссоциации четыреххлористого углерода, пропускаемого через камеру, в которой имелась вольфрамовая лента, нагретая до 1300—1800° К. Анализ возможных механизмов образования ионов  $\text{CCl}^+$  и  $\text{CCl}_2^+$  позволил авторам вычислить два возможных значения энергии диссоциации при 1700° К:  $D(\text{CCl}_2 - \text{Cl}) = 62 \pm 7$  и  $93 \pm 7$  ккал/моль. Авторы считают правильным низшее значение. Пересчет этих величин к 0° К дает  $D_0(\text{CCl}_2 - \text{Cl}) = 61,7$  и  $92,7$  ккал/моль, или соответственно  $\Delta H^\circ f_0(\text{CCl}_2) = 46$  и  $77$  ккал/моль. Сравнительная оценка этих двух величин по методу Карапетьянца с использованием соответствующих данных по галоидозамещенным метана и продуктам их диссоциации подтверждает низшую величину.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CCl}_2, \text{ газ}) = 46 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CCl}_2) = 180, 685 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{CCl}_3$  (газ).** При изучении кинетики пиролиза  $\text{CCl}_3\text{Br}$  в токе толуола Шварц и Сион [3914, 3913] нашли, что  $D_0(\text{CCl}_3 - \text{Br}) = 49$  ккал/моль. Найденная Шварцем и Сионом величина подтверждается результатами исследования обменной реакции между бромом и  $\text{CCl}_3\text{Br}$  [255]. Этому значению энергии диссоциации соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CCl}_3) = 12,7$  ккал/моль. Шварц [3912] на основании данных, полученных при исследовании фотобромирования хлороформа [982], нашел  $D_0(\text{CCl}_3 - \text{H}) = 89 \pm 2$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CCl}_3) = 13,6$  ккал/моль. Погрешность этих величин, по-видимому, несколько больше, чем принимает Шварц (см. [255]).

В работе Фармера, Гендерсона, Лоссинга и Марсдена [1530] были определены потенциалы появления ионов  $\text{CCl}_3^+$ , образующихся при диссоциативной ионизации  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , и потенциал ионизации  $\text{CCl}_3$  ( $8,78 \pm 0,05$  эв). Потенциал появления  $\text{CCl}_3^+$  из  $\text{CCl}_4$ , равный  $11,67 \pm 0,1$  эв, оказался в хорошем согласии с соответствующей величиной  $11,83 \pm 0,05$  эв, полученной Уорреном и Крагсом [4151], и величиной  $11,7 \pm 0,3$  эв, полученной Бланчардом и Ле-Гоффом [839]. Фармер и др. [1530] рекомендуют среднее значение потенциала появления иона  $\text{CCl}_3^+$ , равное  $11,75 \pm 0,1$  эв; этому значению соответствует  $D_{500}(\text{CCl}_3 - \text{Cl}) = 68,5 \pm 3$  ккал/моль, или  $D_0(\text{CCl}_3 - \text{Cl}) = 67,7 \pm 3$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_0(\text{CCl}_3) = 15 \pm 3$  ккал/моль. Результаты измерений [1530] потенциала появления иона  $\text{CCl}_3^+$  из молекулы  $\text{CCl}_3\text{Br}$  ( $10,90 \pm 0,1$  эв) приводят к  $D_0(\text{CCl}_3 - \text{Br}) = 48,5 \pm 3$  ккал/моль<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> В статье [1590a], опубликованной после окончания работы с настоящей главой, было найдено значение потенциала появления иона  $\text{Cl}^-$  из  $\text{CCl}_4$ , которому соответствует  $D(\text{CCl}_3 - \text{Cl}) = 76,1 \pm 1,6$  ккал/моль, что значительно превышает значения, найденные в работах [1530, 4151, 839].

Наиболее точны, по-видимому, значения теплоты образования  $\text{CCl}_3$ , вычисленные по данным Шварца и Сиона [3912, 3914]. В Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_3, \text{газ}) = 13 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

чему соответствует

$$D_0(\text{CCl}_3) = 242,235 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 185

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин простейших свободных радикалов углеводородов и их фтор- и хлорзамещенных в газообразном состоянии

| Вещество          | $D_0$   | $\Delta H^\circ_f$ | $\Delta H^\circ_f_{298,15}$ | $\Delta H^\circ_f_{298,15}$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-------------------|---------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| CH                | 80 000  | 141 217            | 142 026                     | 142 035                     | 2026                           | 2061                           |
| CH <sub>2</sub>   | 206 849 | 66 000             | 65 859                      | 65 853                      | 2068                           | 2106                           |
| CH <sub>3</sub>   | 290 581 | 33 900             | 33 053                      | 33 034                      | 2354                           | 2396                           |
| C <sub>2</sub> H  | 274 802 | 116 000            | 116 788                     | 116 798                     | 2230                           | 2275                           |
| CF                | 108 000 | 80 085             | 80 955                      | 80 963                      | 2131                           | 2167                           |
| CF <sub>2</sub>   | 236 585 | — 30 000           | — 29 878                    | — 29 880                    | 2420                           | 2465                           |
| CF <sub>3</sub>   | 344 085 | —119 000           | —119 645                    | —119 651                    | 2690                           | 2750                           |
| C <sub>2</sub> F  | 293 000 | 64 670             | 65 662                      | 65 677                      | 2478                           | 2530                           |
| CHF               | 231 717 | 8 000              | 8 089                       | 8 084                       | 2342                           | 2383                           |
| CH <sub>2</sub> F | 308 349 | — 17 000           | — 17 885                    | — 17 905                    | 2361                           | 2404                           |
| CHF <sub>2</sub>  | 325 217 | — 67 000           | — 67 834                    | — 67 851                    | 2456                           | 2504                           |
| CCl               | 80 000  | 118 135            | 119 040                     | 119 048                     | 2206                           | 2244                           |
| CCl <sub>2</sub>  | 180 685 | 46 000             | 46 259                      | 46 263                      | 2637                           | 2691                           |
| CCl <sub>3</sub>  | 242 235 | 13 000             | 12 822                      | 12 827                      | 3276                           | 3352                           |

*Глава XXI*  
**СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА С СЕРОЙ,  
АЗОТОМ И ФОСФОРОМ**

(CS, CS<sub>2</sub>, COS, CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN, FCN, CP)

---

В настоящей главе рассматриваются некоторые простейшие соединения углерода с серой, азотом и фосфором.

Рассматриваемые в Справочнике соединения углерода с серой (CS, CS<sub>2</sub> и COS) охватывают практически все важнейшие термодинамически стабильные при высоких температурах соединения этого класса. Такие соединения, как CH<sub>3</sub>SH, HCNS, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S и т. п., при нагревании, особенно в присутствии окислителей, легко разлагаются.

Из соединений углерода с азотом в Справочнике рассмотрено только несколько наиболее простых: CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN и FCN. Известно большое число других соединений этого класса (например, CNHS, CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HNCO, CN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, ClCN и т. п.). Большинство из них, за исключением, быть может, HNCO, NCO и некоторых других, нестабильны при высоких температурах.

Соединения углерода с фосфором представлены в Справочнике простейшей молекулой CP. Другие, более сложные соединения углерода с фосфором термодинамически нестабильны при высоких температурах.

§ 84. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**CS.** Основным электронным состоянием молекулы CS является состояние  $^1\Sigma^+$ . Спектр CS наблюдался как в испускании [2537, 2790, 2249, 1217, 238, 328, 237], так и в поглощении [237, 239, 1042a, 1435, 1436, 2543, 3302]. В отличие от хорошо изученного спектра молекулы CO с большим числом развитых полос, исследование которых позволило определить постоянные этой молекулы во многих электронных состояниях (см. стр. 444), в спектре молекулы CS до настоящего времени детально изучена только одна система полос ( $A^1\Pi - X^1\Sigma$ ), расположенная в ультрафиолете. Кроме того, в спектре CS наблюдались полосы в области 2500—2700 Å, отнесение которых остается неопределенным.

Полученный впервые Фаулером и Струттом [1585a] полосатый спектр CS был затем изучен Мартином [2790] и Джевонсом [2249]. Детальный анализ спектра CS выполнили Крауфорд и Шурклифф [1217], которые фотографировали спектр CS на приборах с различной дисперсией. Спектрограммы, использованные для проведения анализа колебательной структуры спектра, были получены на призмном спектрографе с дисперсией от 7 Å/мм при 2400 Å до 18 Å/мм в области 3200 Å. Применение приборов с дифракционными решетками (дисперсия порядка 0,28 Å/мм) позволило получить спектры с хорошо разрешенной вращательной структурой полос. Крауфорд и Шурклифф [1217] проанализировали 65 полос ( $v' \leq 11$ ,  $v'' \leq 16$ ), имеющих красное отклонение и состоящих из P-, Q- и R-ветвей. На основании исследования тонкой структуры двух полос и аналогии с четвертой положительной системой CO авторы работы [1217] интерпретировали наблюдаемую систему, как связанную с переходом из возбужденного состояния  $^1\Pi$  в основное электронное состояние  $^1\Sigma^+$ , и объяснили наблюдавшееся сильное возмущение колебательных и вращательных уровней состояния  $^1\Pi$  взаимодействием с близко расположенным состоянием  $^3\Pi$ . Найденные в работе [1217] молекулярные постоянные CS рекомендуются в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649].

Следует отметить, что Хауэлл [2138], сравнивая значения  $\omega_e''/\omega_e'$  для основных систем полос двухатомных молекул окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов элементов IV группы

Периодической системы<sup>1</sup>, пришел к заключению, что выполненный в работе [1217] анализ вращательной структуры неполон и что основная система полос в спектре CS связана не с переходом  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ , а с переходом  ${}^3\Pi - {}^1\Sigma$ , аналогичным системе Камерона в спектре CO (для системы Камерона  $\omega_e''/\omega_e' = 1,24$ , что хорошо согласуется со значением  $\omega_e''/\omega_e' = 1,20$  для системы CS). Хауэлл предположил также, что наблюдаемые возмущения в спектре CS связаны, как и возмущения в полосах Камерона CO, с возмущающим действием состояния  ${}^1\Pi$ . Однако детальный анализ вращательной структуры полос основной системы CS, выполненный Боуэном [878] и Лэрдом [2542] по спектрограммам, полученным Крауфордом и Шурклиффом, не подтвердил предположений Хауэлла [2138].

Окончательное решение вопроса о типе возбужденного электронного состояния, связанного с основной системой в спектре CS, и о природе возмущающих состояний стало возможным после детального анализа вращательной структуры полос в широком интервале значений  $\nu'$ , выполненного Лагерквистом, Уэстерлуном, Райтом и Барроу [2537] специально для уточнения типа верхнего электронного состояния этой системы. Спектр CS возбуждался в разряде через поток  $CS_2$  и фотографировался в первом и втором порядках 21-футовой решетки. В работе [2537] был выполнен анализ вращательной структуры 24 полос ( $\nu' \leq 5$ ,  $\nu'' \leq 7$ ). При проведении анализа для вращательных постоянных CS в основном состоянии были приняты значения, найденные Моклером и Бердом [2930] в результате исследования микроволнового спектра различных изотопных модификаций CS ( $B_e'' = 0,82005$ ,  $\alpha_1'' = 0,00592$  и  $D'' = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ) (вычислено по соотношению (1.36)). Найденные в работе [2537] колебательные и вращательные постоянные CS в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  принимаются в настоящем Справочнике и приведены в табл. 186. Исследование возмущений в состоянии  $A^1\Pi$  позволило авторам работы [2537] установить, что они вызваны взаимодействием с

Таблица 186

Принятые значения молекулярных постоянных CS, CN и CP

| Молекула | Состояние      | $T_e$                 | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$      | $B_e$   | $\alpha_1 \cdot 10^3$ | $D_0 \cdot 10^6$   | $r_e$  |
|----------|----------------|-----------------------|------------|---------------------|---------|-----------------------|--------------------|--------|
|          |                | $\text{см}^{-1}$      |            |                     |         |                       |                    | Å      |
| CS       | $X^1\Sigma^+$  | 0                     | 1285,08    | 6,46                | 0,82005 | 5,92                  | 1,34               | 1,535  |
|          | $a'^3\Sigma^+$ | 38858 <sup>а</sup>    | 760        | 7                   | 0,585   | 8                     | —                  | 1,82   |
|          | $A^1\Pi$       | 38898 <sup>б</sup>    | 1081,20    | 11,1                | 0,77995 | 6,29                  | 1,62               | 1,574  |
|          | $e^3\Sigma^-$  | 39155 <sup>а</sup>    | 750        | 5                   | 0,610   | 6                     | —                  | 1,78   |
| CN       | $X^2\Sigma$    | 0                     | 2068,616   | 13,111 <sup>в</sup> | 1,8989  | 17,17 <sup>г</sup>    | 6,395 <sup>д</sup> | 1,172  |
|          | $A^2\Pi_z$     | 9246,04 <sup>в</sup>  | 1812,316   | 12,588 <sup>ж</sup> | 1,7166  | 17,16 <sup>з</sup>    | 6,246 <sup>д</sup> | 1,233  |
|          | $B^2\Sigma$    | 25752,0               | 2163,9     | 20,2                | 1,985   | 23                    | 6,574 <sup>д</sup> | 1,146  |
| CP       | $X^2\Sigma^+$  | 0 <sup>и</sup>        | 1239,67    | 6,86                | 0,79863 | 5,97                  | 1,326              | 1,5583 |
|          | $A^2\Pi_z$     | 6974,07 <sup>к</sup>  | 1061,99    | 6,035               | 0,6980  | 7,7                   | —                  | 1,667  |
|          | $B^2\Sigma^+$  | 29100,35 <sup>л</sup> | 836,32     | 5,917               | 0,68289 | 6,28                  | 1,821              | 1,6852 |

<sup>а</sup> Приведены значения  $T_0$ .

<sup>б</sup> Возможно существование еще двух  ${}^3\Pi$ -состояний с энергией возбуждения порядка 35000—38000  $\text{см}^{-1}$ .

<sup>в</sup>  $\omega_e y_e = 0,91 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $\alpha_2 = 4,73 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>д</sup> Вычислено по соотношению (1.36).

<sup>е</sup>  $A = -52,2 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>ж</sup>  $\omega_e y_e = -0,012 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>з</sup>  $\alpha_2 = -4,14 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>и</sup>  $\gamma = -0,017 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>к</sup> Приведено усредненное значение:  $T_e(A^2\Pi_{1/2}) = 6894,93$ ,  $T_e(A^2\Pi_{3/2}) = 7053,20 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Значения  $\omega_e''/\omega_e'$  для всей группы молекул равны  $1,46 \pm 0,04$ , а для CS  $\omega_e''/\omega_e' = 1,20$ .

состояниями  $a'^3\Sigma^+$  и  $e^3\Sigma^-$ , и оценить энергию возбуждения и значения молекулярных постоянных CS в этих состояниях, которые также приводятся в табл. 186.

Анализ возможных электронных конфигураций CS, выполненный Лагерквистом и др. [2537], показал, что кроме состояний, приведенных в табл. 186, молекула CS должна иметь еще четыре состояния ( $^3\Pi$ ,  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Sigma^-$ ,  $^3\Delta$ ) с относительно низкими энергиями возбуждения. По аналогии с молекулой CO можно ожидать, что у CS между основным и первым синглетным возбужденным состоянием  $A^1\Pi$  расположено еще два состояния  $^3\Pi$  с энергиями возбуждения порядка 35 000—38 000  $см^{-1}$ .

Как отмечалось выше, помимо основной системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  Крауфорд и Шурклифф [1217] наблюдали в спектре CS в области 2500—2710 Å еще четыре полосы, отнесенные в красную область и имеющие только *P*- и *R*-ветви. Крауфорд и Шурклифф предположительно отнесли эти полосы к системе  $C^1\Sigma - B^1\Sigma$ . Однако Кондратьев [239], а затем Портер [3302] показали, что нижним состоянием этой системы должно быть основное состояние  $X^1\Sigma^+$  молекулы CS. Впоследствии Лагерквист и др. [2537] высказали предположение, что рассматриваемые полосы в действительности не связаны с каким-либо новым электронным переходом, а являются группами линий, обусловленных переходами с уровня  $v' = 1$  основной системы <sup>1</sup>.

CN. Основным электронным состоянием молекулы CN является состояние  $X^2\Sigma$ . Детальный анализ возможных электронных конфигураций и соответствующих электронных состояний, которые можно ожидать для молекулы CN, выполнен Дугласом и Раутли [1382]. В спектре CN наблюдались системы полос, связанные с переходами между восемью электронными состояниями и простирающиеся от ближней инфракрасной области до далекого вакуумного ультрафиолета.

Наиболее характерными для спектра CN являются две системы — красная, связанная с переходом  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , и фиолетовая, обусловленная электронным переходом  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ .

Система  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  была исследована Дженкинсом, Рутсом и Малликоном [2236]. На спектрографе с 21-футовой решеткой авторы работы [2236] получили спектр в области 3500—8000 Å, содержащий 24 полосы ( $v' \leq 12$ ,  $v'' \leq 12$ ) этой системы. Анализ вращательной структуры был выполнен для семи полос. Анализ колебательной структуры системы проводился по кантам  $R_2$ -ветвей полос с учетом поправки на различие в длинах волн кантов  $R_2$ -ветвей и начал полос. В результате анализа были найдены колебательные и вращательные постоянные CN в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ .

Однако в 1948 г. Герцберг и Филлипс [2038] показали, что в работе [2236] была допущена ошибка при анализе колебательной структуры системы  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ . Эта ошибка была связана с тем, что за полосу 0—0 системы  $^2\Sigma - ^2\Pi$  принималась полоса  $\lambda = 9140$  Å. Герцберг и Филлипс показали, что эта полоса является полосой 0—1, а начало полосы 0—0 имеет  $\lambda = 10550$  Å. На основании анализа спектрограмм, полученных в работе [2038] и в более ранних исследованиях [2236, 2237], Герцберг и Филлипс уточнили значения постоянных CN в состоянии  $A^2\Pi$ .

Фиолетовая система полос CN, связанная с переходом  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  и простирающаяся от видимой до ближней ультрафиолетовой области, наблюдалась как в спектре испускания, так и в спектре поглощения [2414, 4241, 4242, 3104]. Полосы этой системы измеряли Улер и Паттерсон [4034], Кайзер и Рунге [2340] и Хейрлингер [2060]. Позднее эти измерения были повторены Джевансом [2248], Дженкинсом [2227] и Дженкинсом и Вулдриджем [2237]. В 1955 г. Вейнард [4194] и Дуглас и Раутли [1382] заново измерили и проанализировали ряд полос красной и фиолетовой систем CN.

Дуглас и Раутли [1382] в спектре CN, возбуждаемом при разряде через пары  $C_2N_2$  в присутствии гелия, получили, помимо ранее идентифицированных полос фиолетовой системы,

<sup>1</sup> В 1961 г. Барроу, Диксон, Лагерквист и Райт [6506] выполнили анализ вращательной структуры ряда полос в спектре поглощения CS, полученном при импульсном фотолизе  $CS_2$ . Помимо полос 0—0, 1—0 и 2—0 системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , в спектре CS наблюдались также три полосы системы  $a^*(\Pi) \leftarrow X^1\Sigma$  и полосы двух запрещенных систем  $a'^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma$  и  $e^3\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma$ . В результате проведенного анализа в работе [6506] найдены молекулярные постоянные CS в состояниях  $a'^3\Sigma^+$  и  $e^3\Sigma^-$ , которые практически совпадают с приведенными в табл. 186. В работе [6506] также определены постоянные CS в состоянии  $a^*(\Pi)$  ( $T_0 \leq 38613,9$ ,  $\omega_e \geq 780$ ,  $\omega_e x_e \sim 10$ ,  $B_e \geq 0,629$  и  $\alpha \sim 11 \cdot 10^{-3}$   $см^{-1}$ ).

полосы 16—13, 19—15, 18—17, 18—18 и 19—18. Для уточнения колебательных и вращательных постоянных CN на низких колебательных уровнях состояний  $X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma$  в работе [1382] были также измерены полосы секвенции  $\Delta v = 1$  вплоть до полосы 5—6. Дуглас и Раутли [1382] исследовали также красную систему полос CN. Результаты собственных измерений (исследовались полосы вплоть до  $v' = 19$ ) вместе с данными, полученными Дженкинсом, Рутсом и Малликеном [2236], позволили Дугласу и Раутли найти уравнение, дающее зависимость  $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$  от  $v$  для  ${}^2\Pi_{1/2}$  компоненты состояния  $A^2\Pi$ .

Экстраполяция по этому уравнению приводит к диссоциационному пределу состояния  $X^2\Sigma$ , равному  $77\,717\text{ см}^{-1}$  (9,64 эв). Линейная экстраполяция дает  $D_0(\text{CN}) = 80\,542\text{ см}^{-1}$  (9,99 эв). Принятое значение  $D_0(\text{CN})$  равно 8,41 эв (см. стр. 659). Используя также данные Дженкинса, Рутса и Малликена [2236] и Паркера [3184] и результаты анализа вращательной структуры полосы 15—8, Дуглас и Раутли нашли вращательные постоянные CN в состоянии  $A^2\Pi$ . Значения молекулярных постоянных CN в состояниях  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$ , найденные Дугласом и Раутли [1382], принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 186. Эти постоянные незначительно отличаются от постоянных, полученных ранее в работах [2236, 2038, 2237, 2248, 2227] и рекомендованных в справочнике [649] и в монографии Герцберга [2020].

Вейнард [4194] получил спектр CN в различных порядках дифракционной решетки с дисперсией, изменяющейся от 0,88 до 2,14 Å/мм. В работе [4194] детально исследовалась лишь система  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ . Найденные для девяти измеренных полос ( $v' \leq 3$ ,  $v'' \leq 3$ ) волновые числа начал полос и значения вращательных постоянных  $B_v$  для состояний  $B^2\Sigma$  и  $X^2\Sigma$  прекрасно описываются колебательными и вращательными постоянными, принятыми в настоящем Справочнике. Следует отметить, что разность между значениями  $v_{00}$ , приводимыми в работе [4194], и значениями, рассчитанными по этим постоянным, не превышает  $1\text{ см}^{-1}$ . Соответствующая разность для постоянных  $B_v$  не превосходит  $0,003\text{ см}^{-1}$ .

За последние годы для получения дополнительных данных об энергии диссоциации CN были выполнены исследования спектра CN в коротковолновой области вплоть до 1650 Å [1380, 1381, 1382, 1063]. Дуглас и Раутли [1380, 1381, 1382] помимо известных ранее состояний  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$  обнаружили электронные состояния CN:  $D^2\Pi$ ,  $F^2\Delta$  и  $H^2\Pi$ , с которыми связаны четыре системы полос:  $D^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ ,  $D^2\Pi \rightarrow A^2\Pi$ ,  $F^2\Delta \rightarrow A^2\Pi$  и  $H^2\Pi \rightarrow B^2\Sigma$ , расположенные в области близкого ультрафиолета. Карролл [1063] нашел еще два неизвестных ранее возбужденных состояния CN:  $E^2\Sigma$  и  $J^2\Delta$ , с которыми связаны системы полос  $E^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ ,  $E^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$  и  $J^2\Delta \rightarrow A^2\Pi$ , расположенные в области 1650—2100 Å. Значения молекулярных постоянных CN в состояниях  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$ , найденные в результате анализа колебательной и вращательной структуры ультрафиолетовых систем полос [3182, 1063], практически совпадают с постоянными, найденными при анализе красной и фиолетовой систем. Рекомендуемые в работах [1382, 1063] колебательные и вращательные постоянные CN в состояниях  $D^2\Pi$ ,  $E^2\Sigma$ ,  $F^2\Delta$ ,  $H^2\Pi$ ,  $J^2\Delta$  не приводятся в табл. 186, поскольку энергии возбуждения этих состояний превышают  $50\,000\text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить, что по аналогии с молекулой SiN (см. табл. 198) можно ожидать, что у молекулы CN должно существовать стабильное электронное состояние  $C^2\Pi$  с энергией возбуждения около  $35\,000 \pm 3000\text{ см}^{-1}$ .

**CP.** В спектре молекулы CP известны две системы полос: система  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ , расположенная в ближней ультрафиолетовой области (4400—2900 Å), и система  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$ , расположенная в видимой области (5000—4400 Å).

Впервые спектр молекулы CP был получен Герцбергом [2014] в первом порядке двухметровой дифракционной решетки (дисперсия 8,7 Å/мм). В работе [2014] наблюдалась система полос  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  с частично разрешенной тонкой структурой и был проведен предварительный анализ колебательной структуры полос этой системы.

В дальнейшем Бэрвальд, Г. Герцберг и Л. Герцберг [673] получили спектр CP в области 2900—5000 Å во втором порядке трехметровой дифракционной решетки (дисперсия 2,8 Å/мм) с разрешенной тонкой структурой полос. Однако на полосы CP накладываются полосы CN, и лишь четыре полосы CP из системы  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  (3—0, 2—0, 0—1 и 0—3) оказались свободными от перекрывания полосами CN. В работе [673] были измерены канты полос системы  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ , соответствующие  $v' \leq 10$ ,  $v'' \leq 9$ , и системы  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ , соответствующие  $v'$ ,  $v'' \leq 4$ , и проведен анализ колебательной структуры. Определенные в результате этого анализа зна-

чения колебательных постоянных молекулы  $CP$  в состояниях  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi_i$  и  $B^2\Sigma^+$ , а также энергии возбуждения этих состояний принимаются в настоящем Справочнике и приведены в табл. 186. В работе [673] была также проанализирована вращательная структура полос  $3-0$ ,  $2-0$ ,  $0-1$ ,  $0-3$ , что позволило определить вращательные постоянные  $B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $D_e$  и постоянные мультиплетного расщепления состояний  $^2\Sigma$  молекулы  $CP$  (постоянные  $\gamma$ ). Рекомендованные в работе [673] значения вращательных постоянных  $CP$  принимаются в настоящем Справочнике и приведены в табл. 186.

**CS<sub>2</sub>.** Молекула сероуглерода имеет линейную симметричную структуру и принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ .

Результаты исследований спектров  $CS_2$ , выполненных до 1944 г., детально рассмотрены Герцбергом [152]. Следует отметить, что большинство работ, опубликованных до 1944 г., было посвящено исследованию спектров комбинационного рассеяния жидкого, твердого и газообразного сероуглерода [4081, 4082, 2562, 2168, 3751, 1882, 4321] и лишь в работах Бэйли и Касси [609, 614], Деннисона и Райта [1316] и Сандерсона [3578] на приборах с малой дисперсией изучался инфракрасный спектр поглощения  $CS_2$ . На основании анализа данных, полученных в этих работах, Герцберг [152] рекомендовал следующие значения основных частот  $CS_2$ :  $\nu_1 = 656,5$ ,  $\nu_2 = 396,7$  и  $\nu_3 = 1523$   $cm^{-1}$ , найденные Бейли и Касси [614], Деннисоном и Райтом [1316] и Лангсетом, Сёренсенем и Нильсеном [2562].

В последующие годы инфракрасный спектр поглощения газообразного  $CS_2$  исследовали Гайлар и Плайлер [1639, 1640] (полоса  $3\nu_3$ ), Аллен, Плайлер и Блейн [512] (полосы  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ ), Плайлер и Аккуиста [3272] и Лорд и Мак-Куббин [2650] (полоса  $\nu_2$ ), Гюнтер [1873, 1873а, 1873б], Гюнтер, Уиггинс и Ранк [1874] (полосы  $3\nu_3$  и  $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ ), Адни [1919, 1920] (полоса  $\nu_2$ ) и Уэнтинк [4205] (полоса  $\nu_3 - \nu_1$ ). Спектр комбинационного рассеяния  $CS_2$  исследовали Стойчев [3877] и Эванс и Бернштейн [1511].

Наиболее точные значения колебательных постоянных молекулы  $CS_2$  были найдены в работе Стойчева [3877]. Стойчев [3877] фотографировал спектр комбинационного рассеяния газообразного  $CS_2$  во втором порядке решетки с дисперсией 1,25  $\text{Å}/\text{мм}$ . В спектре  $CS_2$  им были промерены интенсивные полосы  $\nu_1$  и  $2\nu_2$ , три полосы изотопных модификаций  $CS_2$ :  $(\nu_1 + \nu_2 - \nu_2)$   $CS^{32}S^{34}$ ,  $\nu_1$   $CS^{32}S^{34}$  и  $\nu_1$   $CS^{32}S^{33}$  и десять «горячих» полос:  $(\nu_1 + 3\nu_2^1) - 3\nu_2^1$ ,  $(\nu_1 + 2\nu_2^2) - 2\nu_2^2$ ,  $(\nu_1 + 2\nu_2^0 - 2\nu_2^0)$ ,  $(2\nu_2 - \nu_2^1)$ ,  $(\nu_1 + \nu_2^1)$ ,  $(\nu_1 + \nu_2^1) - \nu_2$ ,  $(2\nu_1 - \nu_1)$ ,  $(3\nu_1^1 - \nu_2^1)$ ,  $(4\nu_2^0 - 2\nu_2^0)$  и  $(4\nu_2^2 - 2\nu_2^2)$ .

Результаты собственных измерений вместе с данными, полученными при исследовании инфракрасных полос, позволили Стойчеву определить колебательные постоянные  $CS_2$ , которые приведены в табл. 187 и принимаются в настоящем Справочнике. Эти постоянные вычислены с учетом резонансного взаимодействия между энергетическими уровнями. Хотя в молекуле  $CS_2$  резонанс Ферми значительно менее интенсивен, чем в молекуле  $CO_2$ , Стойчев [3877] показал, что учет этого взаимодействия заметно сказывается на величине колебательных постоянных<sup>1</sup>.

В работе Стойчева [3877] был получен также чисто вращательный спектр комбинационного рассеяния  $CS_2$ , причем стоксовские и антистоксовские ветви удалось измерить до линий с  $J = 94$ . Анализ этого спектра позволил Стойчеву найти следующие вращательные постоянные  $CS_2$  в основном состоянии:  $B_{000} = 0,10910 \pm 0,0005$ ,  $D_{000} = 1,0 \cdot 10^{-8}$   $cm^{-1}$ ,  $r_0 = 1,5545 \pm 0,0003$   $\text{Å}$ . Используя значение  $\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3 = 0,000460$   $cm^{-1}$ , полученное Алленом, Плайлером и Блейном [512] из анализа полосы  $\nu_2 + 2\nu_2 + \nu_3$  в инфракрасном спектре, Стойчев нашел  $B_e = (0,10933 \pm 0,00008)$   $cm^{-1}$  и  $r_e = (1,5529 \pm 0,0005)$   $\text{Å}$ , что прекрасно согласуется с результатами исследований тонкой структуры полос  $3\nu_3$  и  $\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ , выполненных Гюнтером [1873, 1873а, 1873б] и Гюнтером, Уиггинсом и Ранком [1874, 1875]. В работах [1874, 1875] было измерено около 275 линий полос  $003-000$  и  $01^13-01^10$ . Рекомендуемые в этих работах значения вращательных постоянных приведены в табл. 187 и принимаются в настоящем Справочнике. Значение  $\alpha_1$ , приведенное в таблице, было рассчитано на основании найденного в работах [1874, 1875] значения  $\alpha_3$  и значения

<sup>1</sup> Следует отметить, что полученное Стойчевым [3877] значение ангармоничности  $x_{22}$  имеет положительный знак. Очевидно, это связано с тем, что в спектре  $CS_2$  удалось наблюдать только три обертона колебания  $\nu_2$ .

Принятые значения молекулярных постоянных  $CS_2^a$   
(в  $см^{-1}$ )

| Постоянная    | Значение постоянной | Постоянная | Значение постоянной | Постоянная | Значение постоянной  |
|---------------|---------------------|------------|---------------------|------------|----------------------|
| $\omega_1$    | 671,36              | $x_{12}$   | 0,861               | $B_{000}$  | 0,109099             |
| $\omega_2(2)$ | 398,62              | $x_{23}$   | -6,67               | $\alpha_1$ | 0,000156             |
| $\omega_3$    | 1551,92             | $x_{13}$   | -4,95               | $\alpha_2$ | -0,000256            |
| $x_{11}$      | -1,054              | $g_{22}$   | 0,671               | $\alpha_3$ | +0,000711            |
| $x_{22}$      | 0,126               | $W$        | 36,05               | $D_{000}$  | $1,05 \cdot 10^{-8}$ |
| $x_{33}$      | -5,135              |            |                     | $q_1$      | $6,6 \cdot 10^{-5}$  |

<sup>a</sup> Основные частоты молекулы  $CS_2$ , найденные по началам полос в спектре комбинационного рассеяния ( $\nu_1$ ) и инфракрасном спектре поглощения ( $\nu_2$  и  $\nu_3$ ), равны:  $\nu_1 = 657,98$ ,  $\nu_2 = 396,8$  и  $\nu_3 = 1532,5$   $см^{-1}$ .

$B'$  —  $B''$ , полученного Алленом, Плайлером и Блейном [512] для полосы 201—000. Необходимо отметить, что значения вращательных постоянных, найденных в работах [1874, 1875, 3877], точнее значений, полученных Алленом, Плайлером и Блейном [512]. Последние нашли для  $D_{000}$  значение  $4,34 \cdot 10^{-8}$   $см^{-1}$ , которое слишком высоко по сравнению с найденным ими значением  $B_{000} = 0,10927$   $см^{-1}$ , что свидетельствует о наличии ошибки в измерениях или расчетах, выполненных в работе [512].

Ультрафиолетовый спектр  $CS_2$  исследован в работах [4286, 2228, 4186, 3324, 2503, 2612, 3353, 2434, 1373, 3352, 3717a].

Попытки провести анализ структуры и интерпретацию ультрафиолетовых полос в спектре поглощения  $CS_2$ , предпринятые в работах [4286, 2228, 4186, 3324], оказались неудачными, так как спектральные приборы, применявшиеся для регистрации спектра, не давали разрешения, необходимого для выполнения анализа тонкой структуры. Лишь в работе Либермана [2612] полосы поглощения  $CS_2$  в области от 3050 до 3700 Å были впервые сфотографированы на приборе с разрешающей силой 300 000. Из большого числа полос, наблюдаемых в области от 3050 до 3700 Å, Либерману удалось проанализировать вращательную структуру шести полос, свободных от перекрытия соседними полосами. Анализ показал, что ультрафиолетовые полосы связаны с переходом  ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ , причем в возбужденном состоянии, расположенном приблизительно на 27 000  $см^{-1}$  выше основного электронного состояния, молекула  $CS_2$  изогнута (угол между связями С — S близок к 125° и  $r_{C-S} \cong 1,735$  Å). Найденное в работе [2612] значение энергии возбуждения согласуется с величиной, предложенной Маллиkenом [2992] на основании теоретического анализа, и подтверждается работами Рамасастри [3353] и Клемана [2434].

Рамасастри [3352], исследуя ультрафиолетовые полосы, нашел, что в области 2900—3800 Å расположены две системы полос  $CS_2$ . В более интенсивной системе, занимающей область 2900—3300 Å, наблюдалась развитая прогрессия с интервалом 450  $см^{-1}$ , отнесенным Рамасастри к полностью симметричному валентному колебанию в возбужденном состоянии  $CS_2$ . Предполагая, что интенсивная система связана с переходом между основным состоянием  $CS_2$  и возбужденным состоянием, в котором молекула изогнута, Рамасастри на основании правил отбора, предложенных Маллиkenом [2999] для таких переходов, рекомендовал следующие значения для основных частот в возбужденном состоянии:  $\nu_1 = 450$ ,  $\nu_2 = 226$ ,  $\nu_3 = 1050$   $см^{-1}$ . Вторая наблюдавшаяся Рамасастри система, очевидно, связана с возбужденным состоянием  ${}^1\Pi_u$ , о существовании которого сообщал Либерман [2612] на основании исследования возмущений в полсах  $\lambda\lambda$  3501 и 3601 Å.

Следует отметить, что Дуглас [1373] обнаружил изменение вида полос в ультрафиолетовом спектре  $CS_2$  при наложении магнитного поля. Предварительное исследование показало, что наблюдаемый эффект Зеемана может быть интерпретирован только, если предположить, что первое возбужденное электронное состояние  $CS_2$  является не синглетным, как это пред-

полагалось ранее, а триплетным. Окончательное решение этого вопроса возможно только в результате исследования зеэмановского расщепления вращательных уровней  $CS_2$  в возбужденном состоянии.

**COS.** Молекула COS, так же как и молекулы  $CO_2$  и  $CS_2$ , линейная, но относится к точечной группе симметрии  $C_{\infty h}$ . Такая молекула должна иметь три основные частоты, активные в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния (симметричное и антисимметричное валентные колебания и деформационное дважды вырожденное колебание).

Впервые инфракрасный спектр COS был получен в работах Бэйли и Касси [610; 614]. Анализ наблюдаемых полос, тонкую структуру которых разрешить не удалось, привел к следующим значениям основных частот:  $\nu_1 = 859$ ,  $\nu_2 = 527$ ,  $\nu_3 = 2079$   $см^{-1}$ . Интерпретация инфракрасного спектра COS, полученного в работе Бартунека и Баркера [672], привела к нескольким отличным значениям частот:  $\nu_1 = 859,2$ ,  $\nu_2 = 521,5$ ,  $\nu_3 = 2050,5$   $см^{-1}$ .

Наряду с исследованием инфракрасного спектра COS в 1930—1940 гг. были опубликованы также работы, посвященные изучению спектра комбинационного рассеяния сероокиси углерода [1242, 4125]. Найденные в этих работах значения частот в пределах точности эксперимента хорошо согласуются с результатами измерений в инфракрасной области спектра.

В 1951 г. Калломон, Мак-Кин и Томпсон [1045] вновь исследовали инфракрасный спектр поглощения COS в области от 500 до 5000  $см^{-1}$ . Анализ 20 наблюдаемых в исследуемой области полос позволил авторам работы [1045] рекомендовать следующие значения основных частот:  $\nu_1 = 859$ ,  $\nu_2 = 524$  и  $\nu_3 = 2064$   $см^{-1}$ , которые согласуются со значениями, найденными ранее.

Впервые вращательная структура полос сероокиси углерода была разрешена в инфракрасном спектре в работе Калломона и Томпсона [1046]<sup>1</sup>. В результате анализа четырех полос в спектре поглощения COS Калломон и Томпсон нашли:  $\nu_1 = 859,1$ ,  $\nu_2 = 524$  и  $\nu_3 = 2062,22$   $см^{-1}$ . Предполагая наличие резонанса Ферми между уровнями  $4\nu_2$  и  $\nu_3$  и  $\nu_1$  и  $2\nu_2$ , авторы работы [1046] рассчитали энергии взаимодействия резонирующих уровней, равные соответственно 12,00 и 33,1  $см^{-1}$ , и значения несмещенных частот:  $\nu_1 = 865,1$  и  $\nu_3 = 2065,95$   $см^{-1}$ .

Наиболее тщательное исследование инфракрасного спектра COS выполнено Алленом, Плайлером и Блейном [513], которые получили спектр COS в области от 1800 до 10 000  $см^{-1}$  (5,5—1  $\mu$ ) на спектрометрах с дифракционными решетками. Анализ тонкой структуры восьми полос, разрешенных наилучшим образом, привел к значениям вращательных постоянных  $B_{000} = 0,20288 \pm 0,00002$  и  $D_{000} = (4,08 \pm 0,52) \cdot 10^{-8}$   $см^{-1}$ , прекрасно согласующимся с результатами исследования микроволнового спектра COS.

Авторы работы [513] пришли к выводу, что резонанс Ферми и кориолисово взаимодействие не влияют на положение уровня 001, а предлагаемое в работе [1046] значение для несмещенного центра полосы  $\nu_3 = 2065,95$   $см^{-1}$  не отвечает действительности<sup>2</sup>. С другой стороны, в работе Аллена и др. [513] было показано, что резонанс Ферми между уровнями  $\nu_1$  и  $2\nu_2$  действительно имеет место. Наличие этого взаимодействия привело к тому, что результаты анализа не смогли быть использованы для нахождения всех постоянных, входящих в уравнение колебательной энергии. Были найдены только три постоянные ангармоничности:  $x_{23} = -7,33$ ,  $x_{13} = -1,86$  и  $x_{33} = 11,50$   $см^{-1}$ .

Трудности анализа спектра молекулы сероокиси углерода, связанные с наличием резонансного взаимодействия между колебательными состояниями, не позволили определить невозмущенные значения основных частот и надежные значения постоянных ангармоничности.

<sup>1</sup> Уэнтинк [4206] на основании данных работы Калломона и Томпсона [1046], учитывающей резонансное возмущение уровней, вычислил нулевые частоты и постоянные ангармоничности молекулы COS;  $\omega_1 = 876$ ,  $\omega_2 = 530$ ,  $\omega_3 = 2091$ ,  $x_{11} = -4,0$ ,  $x_{22} = -0,4$ ,  $x_{33} = -7$ ,  $x_{12} = -6,80$ ,  $x_{13} = -4,5$ ,  $x_{23} = 11,5$  и  $g_{11} = 3,2$   $см^{-1}$ . Однако Уэнтинк подчеркивает, что вычисленные им значения колебательных постоянных COS в отличие от постоянных  $CO_2$  и  $CS_2$  следует рассматривать лишь как приближенные, поскольку наличие резонанса Ферми должно сказаться в возмущении ряда комбинационных полос, используемых для расчета постоянных ангармоничности молекулы COS.

<sup>2</sup> Этот вывод Аллена и др. [513] нашел подтверждение в результатах работ Саксена [3574a] и Саксена, Уиггинса и Ранка [3575], которые провели весьма точные измерения и нашли значения  $\nu_0$ ,  $B' - B''$  и  $D' - D''$  для пяти полос ( $2\nu_3$ ,  $4\nu_2 + \nu_3$ ,  $3\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  и  $3\nu_3$ ) в инфракрасном спектре поглощения  $CS_2$ .

В настоящем Справочнике принимаются значения основных частот, полученные в результате исследований инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния, проводившихся без учета резонансного взаимодействия уровней. Принятые значения основных частот COS приводятся в табл. 188.

Микроволновый спектр молекулы COS исследовался в работах [2012, 1250, 1251, 4006, 4007, 4009, 3447, 3882, 2664, 4207, 2260, 3959, 2663, 3226, 3658, 2405], в которых с высокой точностью были измерены линии, соответствующие различным чисто вращательным переходам.

Приведенные в табл. 188 значения вращательных постоянных молекулы COS найдены Тетенбаумом [3959], который исследовал вращательный переход  $J = 3 \rightarrow 4$  в различных колебательных состояниях. При расчетах Тетенбаум использовал значение  $D_{000} = (4,27 \pm 0,17) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ , найденное Джонсоном, Трамбаруло и Горди [2260]. Значения постоянных  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  были получены в работе [3959] из данных для возбужденных состояний с учетом влияния резонанса Ферми,  $\alpha_3$  найдено в результате исследования спектров трех различных изотопных модификаций COS. Значение постоянной  $l$ -удвоения ( $q_l = 2,116 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ), найденное в работе [3959], прекрасно согласуется с величиной  $q_l = 2,115 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , вычисленной теоретически Нильсеном [3084].

Значения вращательных постоянных, определенным из микроволновых спектров, соответствуют следующие значения структурных параметров молекулы COS:  $r_{C=O} = 1,1637 \pm 0,0013$  и  $r_{C-S} = 1,5586 \pm 0,0010 \text{ \AA}$ . Последние совпадают со значениями межатомных расстояний ( $r_{C=O} = 1,16$  и  $r_{C-S} = 1,56 \text{ \AA}$ ), найденными Кроссом и Брокуэем [1228] в результате электронографических измерений.

**HCN.** Молекула HCN имеет линейную структуру и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{\infty h}$ . Колебания такой молекулы характеризуются тремя основными частотами: двумя частотами ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ), связанными с валентными колебаниями связей C — H и C  $\equiv$  N, и частотой деформационного (дважды вырожденного) колебания  $\nu_2$ .

Спектр паров синильной кислоты исследовался многими авторами. Герцберг [152] на основании анализа результатов исследований, выполненных до 1944 г., принимает значения колебательных и вращательных постоянных HCN, приведенные в табл. 189. За последние годы было опубликовано значительное число новых работ, посвященных исследованию спектров различных изотопных модификаций синильной кислоты, причем, кроме инфракрасного спектра [2193, 3437, 2316, 3378, 1383, 3380, 3379, 4265, 3373, 3384, 3384а, 3384б, 3393а, 947а, 3385, 1243, 3830, 516, 3374] и спектра комбинационного рассеяния [2316], были изучены также чисто вращательный спектр [3728, 1821, 3048, 1708, 3716, 1823, 3729, 4188, 3084, 4189, 4354, 1947] и ультрафиолетовый спектр HCN [2035, 4139].

Тщательное исследование инфракрасного спектра HCN в области от 0,5 до 2,5  $\mu\text{м}$  было выполнено Дугласом и Шарма [1383] на приборе с вогнутой дифракционной решеткой с фокусным расстоянием 6 м. Длина поглощающего слоя паров синильной кислоты благодаря применению многоходовых кювет достигала 600 м. Для повышения точности определения длин волн наблюдаемых линий использовалась интерферометрическая система Фабри — Перо. Дуглас и Шарма [1383] на основании наблюдавшихся ими частот 27 полос и частоты  $\nu_1$ , неактивной в инфракрасном спектре и определенной Стойчевой по спектру комбинационного рассеяния<sup>1</sup>, вычислили значения колебательных постоянных HCN, приведенные в табл. 189. Как видно из этой таблицы, найденные в работе [1383] значения постоянных близки к принятым Герцбергом [152], за исключением величин  $\omega_1^0$ ,  $\chi_{11}$  и  $\chi_{12}$ .

Таблица 188

Принятые значения молекулярных постоянных COS

| $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ | $B_{000}$             | $\sigma$ |
|------------------|-------------|---------|-----------------------|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |             |         |                       |          |
| 859              | 524         | 2064    | 0,202867 <sup>a</sup> | 1        |

$$^a \alpha_1 = 6,858 \cdot 10^{-4}, \alpha_2 = -3,523 \cdot 10^{-4}, \\ \alpha_3 = 1,75 \cdot 10^{-4}, D_{000} = 4,27 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}.$$

<sup>1</sup> Работа Стойчева не опубликована.

Значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулярных постоянных HCN<sup>a</sup>

| Постоянная       | Герцберг [152] | Дуглас и Шарма [1383] | Аллен, Тидуэлл, Плайлер [516] | Постоянная | Герцберг [152]      | Дуглас и Шарма [1383] | Аллен, Тидуэлл, Плайлер [516] <sup>б</sup> |
|------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|------------|---------------------|-----------------------|--|
| $\omega_1^\circ$ | 2041,2         | 2105,10               | 2107,66                       | $y_{333}$  | 0,768               | 0,527                 | —  |
| $\omega_2^\circ$ | 711,7          | 710,90                | 710,77                        | $g_{22}$   | 3,25                | 3,63                  | 3,63                                       |
| $\omega_3^\circ$ | 3368,6         | 3364,39               | 3363,90                       | $B_e$      | 1,4878              | 1,4849                | —  |
| $x_{11}$         | 52,0           | — 9,0                 | — 10,45                       | $B_{000}$  | 1,4784              | 1,47823               | 1,47791                                    |
| $x_{22}$         | — 2,85         | — 2,47                | — 2,50                        | $\alpha_1$ | 0,0093              | 0,00950               | 0,00991                                    |
| $x_{33}$         | — 55,48        | — 54,20               | — 52,50                       | $\alpha_2$ | — 0,0007            | — 0,00350             | —  |
| $x_{12}$         | — 4,2          | — 2,15                | — 2,90                        | $\alpha_3$ | 0,0108              | 0,01079               | —  |
| $x_{13}$         | — 14,40        | — 16,8                | — 14,43                       | $D_{000}$  | $3,3 \cdot 10^{-6}$ | $2,85 \cdot 10^{-6}$  | $2,59 \cdot 10^{-6}$                       |
| $x_{23}$         | — 19,53        | — 19,6                | — 19,19                       |            |                     |                       |  |

<sup>a</sup> После написания этой главы была опубликована работа Ранка, Скоринко, Эстмана и Уиггинса [3384а], в которой был заново исследован колебательно-вращательный спектр HCN и выполнены измерения структуры ряда полос HCN, расположенных в области от 2000 до 10000  $\text{см}^{-1}$  (от 1 до 5  $\mu\text{к}$ ). Эти измерения вместе с результатами предыдущих исследований позволили найти значения 21 колебательной постоянной, необходимые для определения частот нормальных колебаний, а также 10 констант, требуемых для вычисления значений  $B_v$  в различных колебательных состояниях (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_1 = 2119,8642$ ,  $\omega_2 = 726,9950$ ,  $\omega_3 = 3441,2207$ ,  $\omega_1^\circ = 2104,2248$ ,  $\omega_2^\circ = 710,8955$ ,  $\omega_3^\circ = 3363,8737$ ,  $x_{11} = -7,0741$ ,  $x_{22} = -2,6533$ ,  $x_{33} = -52,4901$ ,  $x_{12} = -2,5265$ ,  $x_{13} = -10,4434$ ,  $x_{23} = -19,0055$ ,  $g_{22} = 5,160$ ,  $y_{111} = -0,1889$ ,  $y_{222} = 0,0285$ ,  $y_{333} = 0,27020$ ,  $y_{112} = -0,0012$ ,  $y_{113} = -0,7723$ ,  $y_{122} = -0,0747$ ,  $y_{133} = -1,1010$ ,  $y_{123} = 0,1240$ ,  $y_{223} = -0,0375$ ,  $y_{233} = -0,1830$ ,  $z_{333} = 0,01943$ ,  $B_e = 1,484514$ ,  $\alpha_1 = 0,009673$ ,  $\alpha_2 = -0,003988$ ,  $\alpha_3 = 0,010441$ ,  $\gamma_{11} = -0,000030$ ,  $\gamma_{22} = 0,000065$ ,  $\gamma_{33} = 0,000157$ ,  $\gamma_{12} = 0,000595$ ,  $\gamma_{13} = -0,000227$ ,  $\gamma_{23} = -0,000223$ .

Приведенные колебательные постоянные прекрасно описывают положения нулевых линий полос HCN<sup>15</sup>N, наблюдаемых экспериментально (с точностью  $\pm 0,2$ ) до 18 400  $\text{см}^{-1}$ . В работе [3384а] рекомендованы следующие значения структурных параметров HCN:  $r_e(\text{C}-\text{H}) = 1,06593 \pm 0,00010$  и  $r_e(\text{C} \equiv \text{N}) = 1,15313 \pm 0,00002$  Å.

<sup>б</sup> В работе [516] приводятся также постоянные  $B = 9,30$ ,  $a = -0,7332$   $\text{см}^{-1}$ ,  $b = 0$  и  $c = -0,1461$   $\text{см}^{-1}$ , входящие в выражение для энергии взаимодействия.

$$W_{ki} = A [v_3(v_3 - 1)(v_1 - 1)(v_1 - 3)]^{1/2},$$

где

$$A = B(1 + av_1 + bv_2 + cv_3).$$

Различие этих постоянных обусловлено главным образом тем, что в работе Дугласа и Шарма [1383] значение частоты полосы  $2\nu_1 + \nu_2$  было существенно уточнено по сравнению с данными Аделя и Баркера [489], принятыми Герцбергом. Кроме того, было принято более точное значение частоты  $\nu_1$ , найденное Стойчевым.

В 1956 г. Аллен, Тидуэлл и Плайлер [516] вновь получили инфракрасный спектр поглощения газообразного HCN в области от 1,25 до 5,25  $\mu\text{к}$  (8000—1900  $\text{см}^{-1}$ ). В результате анализа 22 полос HCN с учетом резонансного взаимодействия третьего порядка между уровнями типа  $(\nu_1\nu_2'\nu_3)$  и  $(\nu_1+3, \nu_2', \nu_3-2)$  авторы работы [516] нашли постоянные HCN, которые также приводятся в табл. 189. Значения постоянных, найденные Алленом, Тидуэллом и Плайлером [516], незначительно отличаются от величин, полученных в работе [1383]. Однако, в то время как постоянные, найденные в работе [516], позволяют вычислить энергии всех уровней ниже 12 000  $\text{см}^{-1}$  с точностью  $\pm 0,2$   $\text{см}^{-1}$ , аналогичный расчет по постоянным, полученным Дугласом и Шарма [1383], приводит к более значительным расхождениям между вычисленными и измеренными величинами<sup>1</sup>. Это позволяет сделать вывод о том,

<sup>1</sup> Эти расхождения вызваны, по мнению Дугласа и Шарма, тем, что в их работе не учитывались резонансное возмущение уровней и кубические члены в выражении для энергии колебательных уровней.

что постоянные, найденные в работе [516], лучше описывают колебательные уровни энергии молекулы HCN, чем постоянные, полученные Дугласом и Шарма [1383].

Дуглас и Шарма [1383] выполнили также анализ вращательной структуры 16 полос в спектре HCN и на основании найденных значений  $B_{v_1v_2v_3}$  и величины  $B_{000}=1,47828 \text{ см}^{-1}$ , полученной в результате анализа микроволнового спектра HCN [3048], высчитали значения  $B_e$  с точностью  $\pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$  и значения постоянных взаимодействия  $\alpha_i$ , приведенные в табл. 189. В той же таблице приводятся значения постоянных  $B_{000}$ ,  $D_{000}$  и  $\alpha_1$ , найденные Алленом, Тидуэллом и Плайлером [516]. Для проверки значений постоянных  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , найденных Дугласом и Шарма при анализе полос, лежащих в ближней инфракрасной области, где влияние резонанса Ферми наиболее существенно, Дагг и Томпсон [1243] провели анализ вращательной структуры ряда полос HCN и DCN, расположенных в далекой инфракрасной области спектра. Авторы работы [1243] нашли значения  $B_{000}=1,4782$ ,  $B_e=1,4846$ ,  $\alpha_1=0,0103$ ,  $\alpha_2=-0,0037$  и  $\alpha_3=0,0099 \text{ см}^{-1}$ , согласующиеся с величинами, полученными Дугласом и Шарма [1383]. Это показывает, что влияние резонанса Ферми на вращательные постоянные молекулы HCN незначительно. Небольшая разница во вращательных постоянных, найденных в работах [1383, 1243], практически не сказывается на величинах межатомных расстояний  $r_{C-H}=1,0657$  и  $r_{C\equiv N}=1,1530 \text{ \AA}$ .

Анализ вращательной структуры отдельных полос с высокой степенью точности проводился также в серии работ Ранка с сотрудниками [3378, 3380, 3379, 4265, 3385, 3374]. Наиболее точные значения  $B_{000}=1,478218$  и  $D_{000}=2,913 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , найденные в работе [3374] в результате измерения 30 линий полосы  $2\nu_3$ , прекрасно согласуются с постоянными, полученными Дугласом и Шарма [1383].

Результаты исследований ультрафиолетового спектра HCN, выполненные до 1953 г., обсуждаются в обзоре Уолша [4139]. Позднее Герцберг и Иннес [2035] провели детальное изучение ультрафиолетового спектра HCN, которое показало, что первое возбужденное состояние этой молекулы ( $\alpha^1\Delta$ ) имеет энергию возбуждения, равную  $52\,277 \text{ см}^{-1}$ . Детальный анализ колебательной и вращательной структуры полос системы  $\alpha^1\Delta - X^1\Sigma^+$ , расположенных в области  $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ , привел Герцберга и Иннеса [2035] к выводу о том, что в возбужденном состоянии  $\alpha^1\Delta$  молекула HCN изогнута и имеет следующие структурные параметры:  $r_{C-H}=1,14$ ,  $r_{C\equiv N}=1,297 \text{ \AA}$  и  $\angle\text{HCN}=125^\circ$ . В этом состоянии найдены две основные частоты  $\nu_1=1506$  и  $\nu_2=949 \text{ см}^{-1}$ . Частота колебания связи C—N не получена. В работе Герцберга и Иннеса [2035] приводятся также колебательные и вращательные постоянные следующего  $\beta^1\Sigma^-$  возбужденного состояния HCN, энергия которого равна  $54\,630 \text{ см}^{-1}$ .

**FCN.** До 1960 г. экспериментальные данные о спектре и структуре молекулы FCN отсутствовали. При подготовке настоящего Справочника постоянные FCN, необходимые для расчета термодинамических функций, были оценены на основании данных для других галоидцианов и некоторых других соединений. Результаты этих оценок были подтверждены впоследствии экспериментальными данными (см. примечание на стр. 647). Поскольку молекулы HCN, ClCN, BrCN и JCN, ближайšie аналоги FCN, в основном электронном состоянии линейны, в настоящем Справочнике принимается, что молекула фторциана имеет линейную структуру и относится к точечной группе симметрии  $C_{\infty h}$ . Такая молекула характеризуется двумя межатомными расстояниями ( $r_{C-F}$  и  $r_{C\equiv N}$ ) и тремя основными частотами ( $\nu_1$  и  $\nu_3$  — частоты валентных колебаний связей C—F и C $\equiv$ N и  $\nu_2$  — частота дважды вырожденного деформационного колебания).

Структурные параметры, силовые постоянные и основные частоты молекулы FCN оценивали ранее Томас [3965] и Лафт [2673] в предположении, что молекула FCN линейна.

Томас [3965] на основании найденных экспериментально основных частот молекул HCN, ClCN, BrCN и JCN вычислил значения силовых постоянных этих молекул и при помощи ряда полуэмпирических соотношений между силовыми постоянными, длинами связей, атомными весами и потенциалами ионизации галоидоцианов оценил молекулярные постоянные FCN:  $r_{C\equiv N}=1,1655 \text{ \AA}$ ,  $\nu_1=1052$  и  $\nu_3=2294 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Это значение  $B_{000}$  вместе с результатами микроволновых измерений Нетеркота, Клейна и Таунса [3048] и Симмонса, Андерсона и Горди [3728, 3729] приводит к значению скорости света  $c = 299793,2 \pm 1,8 \text{ км/сек}$ , близкому к наиболее точному значению этой величины (см. Приложение 2).

Лафт [2673], воспользовавшись аналогичными полуэмпирическими зависимостями, вычислил значение частоты дважды вырожденного деформационного колебания  $\nu_2=410 \text{ см}^{-1}$  и межатомное расстояние  $r_{\text{C-F}}=1,30\pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Следует отметить, что оценка молекулярных постоянных FCN была выполнена Томасом [3965] и Лафтом [2673] в предположении, что наблюдаемые зависимости между соответствующими постоянными молекул галоидоцианов сохраняются при переходе от J, Br, Cl к F. Однако известно, что экстраполяция к фтору в ряду галоидозамещенных углеводородов в большинстве случаев приводит к неверным значениям. Поэтому к подобной оценке нужно подходить с осторожностью, и она нуждается в дополнительной проверке.

Таблица 190

Принятые значения молекулярных постоянных FCN

| $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ | $I$                       | $\sigma$ |
|------------------|-------------|---------|---------------------------|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |             |         | $10^{-39} \text{ г.см}^2$ |          |
| 1070             | 400         | 2260    | 8                         | 1        |

о линейной зависимости между длиной связи C—X в молекулах XCN и длиной этой связи в молекулах  $\text{C}_2\text{X}_4$ , где X = H, Cl, Br и J. В Справочнике для молекулы FCN принимается значение  $r_{\text{C-F}}=1,28\pm 0,03 \text{ \AA}$ . Длина связи — C  $\equiv$  N мало изменяется в ряду различных галоидозамещенных циана (от 1,153 для HCN до 1,163  $\text{\AA}$  для ClCN  $\text{\AA}$ )<sup>1</sup>. Поэтому в настоящем Справочнике для межатомного расстояния  $r_{\text{C}\equiv\text{N}}$  принимается округленное значение 1,16  $\pm$  0,01  $\text{\AA}$ . Принятым структурным параметрам соответствует значение момента инерции молекулы FCN, которое приведено в табл. 190.

Можно ожидать, что силовая постоянная связи C—F в молекуле FCN должна быть близка к силовой постоянной соответствующей связи в молекуле  $\text{C}_2\text{HF}$ :  $f_{\text{C-F}} = 7,79 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  (вычислено по уравнениям (П4.34) на основании найденных экспериментально основных частот молекулы  $\text{C}_2\text{HF}$  [1604]). С этим значением хорошо согласуется значение  $f_{\text{C-F}} = 8,3 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , полученное в результате графической экстраполяции силовых постоянных связей C—X в молекулах ClCN, BrCN и JCN к молекуле FCN<sup>2</sup>. В настоящем Справочнике принимается близкое к среднему значение  $f_{\text{C-F}} = 8,0 \pm 0,5 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Значения силовой постоянной связи C  $\equiv$  N в молекулах HCN, ClCN, BrCN,  $\text{C}_2\text{N}_2$ , рассчитанные разными авторами, изменяются в пределах от 16 до  $19 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . При этом на примере ClCN и BrCN можно показать, что различные методы расчета силовых постоянных приводят к существенно различным наборам силовых постоянных этих молекул. Для наглядности в табл. 191 приведены значения силовых постоянных, вычисленные на основании экспериментально наблюдаемых основных частот молекул ClCN и BrCN. В двух первых столбцах приведены значения, вычисленные Томасом [3965] по разработанному им методу, позволяющему оценить три силовые постоянные ( $f_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ,  $f_{\text{C-X}}$  и  $f_{\text{dd}}$ ) по двум значениям частот ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ). В третьем и четвертом столбцах приведены значения силовых постоянных, вычисленные авторами Справочника по уравнениям (П4.26) на основании найденных Фрейтагом и Никсоном [1604] частот изотопных модификаций ClCN и BrCN, и в пятом и шестом столбцах — значения силовых постоянных, найденные Джонсом, Орвилл-Томасом и Опилом [2305]

<sup>1</sup> В  $\text{C}_2\text{N}_2$   $r_{\text{C}\equiv\text{N}} = 1,157 \text{ \AA}$  (см. стр. 649).

<sup>2</sup> Это же значение  $f_{\text{C-F}}$  для FCN было получено тремя различными путями: в результате построения зависимости значений  $f_{\text{C-X}}$  молекул галоидоцианов от потенциала ионизации атома галогена, по зависимости соответствующих значений постоянной  $f_{\text{C-X}}$  молекул XCN и  $\text{C}_2\text{X}_4$  (X = Br, Cl, F) и по зависимости логарифма постоянной  $f_{\text{C-X}}$  галоидоцианов от логарифма длины связи углерод — галлоид.

по методу Кайвелсона и Вильсона [2426, 2427] с учетом связи силовых постоянных с постоянной центробежного растяжения молекул.

Однако расчеты, выполненные по разным наборам силовых постоянных, приведенных в табл. 191, дают значения частот C1CN и BrCN, расхождения между которыми лежат в пределах 5—30  $см^{-1}$ . Поэтому наиболее правильным представляется использование в качестве критерия, определяющего выбор силовых постоянных, наиболее удовлетворительно описывающих силовое поле молекулы, совпадение значения постоянной центробежного

Таблица 191

Силовые постоянные C1CN и BrCN  
(в  $10^5$   $дин \cdot см^{-1}$ )

| Постоянная       | C1CN         | BrCN  | C1CN                  | BrCN   | C1CN               | BrCN             |
|------------------|--------------|-------|-----------------------|--------|--------------------|------------------|
|                  | Томас [3965] |       | вычислено по (П4. 26) |        | Джонс и др. [2305] |                  |
| $f_{C \equiv N}$ | 17,61        | 17,80 | 16,07                 | 16,33  | $18,45 \pm 0,10$   | $17,76 \pm 0,10$ |
| $f_{C-X}$        | 5,01         | 4,10  | 5,29                  | 4,34   | $4,76 \pm 0,02$    | $4,00 \pm 0,02$  |
| $f_{dd}$         | 0,50         | 0,70  | -0,752                | -0,629 | $1,33 \pm 0,01$    | $0,70 \pm 0,01$  |

растяжения, вычисленного по силовым постоянным с найденным экспериментально из микроволнового спектра рассматриваемой молекулы [2305]. На этом основании в Справочнике принимается значение  $f_{C \equiv N} = 18 \pm 2 \cdot 10^5$   $дин \cdot см^{-1}$ , близкое к величинам, полученным Джонсом и др. [2305] для этой постоянной в молекулах C1CN и BrCN.

Расчет частот валентных колебаний FCN по уравнениям (П4.26) приводит к величинам  $\nu_1 = 1070$  и  $\nu_3 = 2260$   $см^{-1}$ , погрешности в которых, обусловленные указанными выше погрешностями в принятых значениях силовых постоянных, составляют соответственно  $\pm 40$  и  $\pm 110$   $см^{-1}$ . При такой сравнительно грубой оценке силовых постоянных можно не учитывать постоянную взаимодействия связей, поскольку уравнения (П4.26) удовлетворительно описывают поле валентных сил линейных трехатомных молекул XYZ (обусловленные этим погрешности в частотах имеют порядок 1%).

Деформационная постоянная в молекулах HCN, C1CN, BrCN и JCN изменяется в пределах от  $0,25 \cdot 10^{-11}$  до  $0,35 \cdot 10^{-11}$   $дин \cdot см/рад$ . Принимая для FCN среднее значение  $0,30 \pm 0,05 \cdot 10^{-11}$   $дин \cdot см/рад$ , получаем  $\nu_2 = 400 \pm 40$   $см^{-1}$ .

Расчитанные таким образом основные частоты, так же как и момент инерции молекулы FCN, приведены в табл. 190. Как показывает сравнение, расхождения с соответствующими молекулярными постоянными FCN, вычисленными Томасом [3965] и Лафтом [2673], находясь в пределах погрешностей оценки соответствующих величин<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> После написания этой главы, в печати появились работы, посвященные изучению инфракрасного [592, 13596, 1537a] и микроволнового [3705] спектров фторциана. В работах Эйнсли, Додда и Литла [592, 13596] в инфракрасном спектре FCN наблюдались две полосы: при 1077 и 2290  $см^{-1}$ . На основании изучения тонкой структуры полосы при 1077  $см^{-1}$ , а также формы полосы при 2290  $см^{-1}$  был сделан вывод о том, что обе полосы являются параллельными полосами линейной трехатомной молекулы FCN с моментом инерции, который равен  $7,89 \cdot 10^{-39}$   $г \cdot см^2$  и которому соответствуют значения межатомных расстояний  $r_{C-F} = 1,26$  и  $r_{C-N} = 1,16$  Å. Значения межатомных расстояний и наблюдаемые частоты в пределах погрешностей оценок прекрасно согласуются с принятыми в настоящем Справочнике. В работе Фосетта и Липскома [1537a] в инфракрасном спектре FCN найдены полосы при 2290 и 1078  $см^{-1}$ , идентичные наблюдаемым ранее [592, 13596], и триплетная полоса при 451  $см^{-1}$ , соответствующая деформационному колебанию FCN.

Шеридан и др. [3705] наблюдали в микроволновом спектре FCN переходы  $1 \leftarrow 0$ ,  $2 \leftarrow 1$ ,  $3 \leftarrow 2$ . В результате измерений были найдены значения вращательной постоянной  $B_{000} = 10554,20 \pm 0,9$   $Мгц = 0,35205$   $см^{-1}$  и постоянной центробежного растяжения  $D_{000} = 0,0053 \pm 0,0003$   $Мгц = 0,18 \cdot 10^{-6}$   $см^{-1}$ . На основании анализа полученного спектра авторы [3705] пришли к выводу, что значение  $r_{C-N}$  должно быть несколько больше значения  $r_{C-N}$  в C1CN, равного 1,163 Å [164]. В предположении, что  $r_{C-N} = 1,165$  Å, для  $r_{C-F}$  было найдено значение 1,26 Å, что хорошо согласуется со структурными параметрами FCN, принятыми в настоящем Справочнике.

$C_2N_2$ . Электронографические измерения [3206, 2561], а также результаты исследования тонкой структуры инфракрасных полос поглощения [1220] и вращательного спектра комбинационного рассеяния дициана [2397] приводят к однозначному выводу о том, что молекула  $C_2N_2$  является симметричной линейной молекулой и принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ . Согласно теории колебаний, такая молекула должна иметь три невырожденных нормальных колебания, из которых два (с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) имеют симметрию  $A_{1g}$  и одно ( $\nu_3$ ) — симметрию  $A_{2u}$ , и два дважды вырожденных колебания — симметричное  $E_{1g}(\nu_4)$  и антисимметричное  $E_{1u}(\nu_5)$ . Все частоты активны в спектре комбинационного рассеяния, а частоты антисимметричных колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_5$  — и в инфракрасном спектре.

Обзор выполненных до 1944 г. работ по исследованию инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния дициана дан в монографии Герцберга [152]. В соответствии с интерпретацией колебательного спектра, предложенной Ву и Баджером [4317], Герцберг рекомендует значения основных частот, найденные в результате исследования инфракрасного спектра газообразного  $C_2N_2$  [608] и спектра комбинационного рассеяния жидкого дициана [3419, 3420]:  $\nu_1 = 2322$ ,  $\nu_2 = 848$ ,  $\nu_3 = 2149$ ,  $\nu_4(2) = 506$  и  $\nu_5(2) = 226 \text{ см}^{-1}$ .

Последующие работы [2561, 1220, 2937, 2561a, 2928, 3659] подтвердили отнесение частот, рекомендуемое Герцбергом.

Лангсет и Мёллер [2561, 2561a] для построения функции потенциальной энергии молекулы  $C_2N_2$  выполнили комплекс исследований, включающих электронографические измерения (показавшие, что молекула  $C_2N_2$  имеет линейное строение) и исследование спектра комбинационного рассеяния с одновременным изучением степени поляризации наиболее сильных линий. Исследование спектра комбинационного рассеяния газообразного  $C_2N_2$  позволило Лангсету и Мёллеру [2561] получить основные частоты  $C_2N_2$ :  $\nu_1 = 2328,5$ ,  $\nu_2 = 850,6$ ,  $\nu_4 = 507,2$  и  $\nu_5 = 240 \text{ см}^{-1}$ , которые лишь незначительно отличаются от частот, приводимых в книге Герцберга [152].

Крейн и Томпсон [1220] исследовали на приборе с дифракционной решеткой инфракрасный спектр поглощения  $C_2N_2$  в области от 2000 до 3300  $\text{см}^{-1}$  (от 5 до 3  $\mu\text{к}$ ). В исследуемой области в спектре  $C_2N_2$  было найдено три полосы при  $\lambda$  3,76, 3,90 и 4,63  $\mu\text{к}$ , отнесенные соответственно к колебаниям  $\nu_3 + \nu_4$ ,  $\nu_1 + \nu_5$  и  $\nu_3$ . Детально была изучена только полоса  $\nu_3$  при  $\lambda = 4,63 \mu\text{к}$ . Анализ вращательной структуры этой полосы, имеющей  $P$ - и  $R$ -ветви, позволил авторам [1220] найти начало полосы  $\nu_3 = 2157,22 \text{ см}^{-1}$  и значения вращательных постоянных  $B_{000} = 0,1588 \pm 0,0001$  и  $a_3 = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Значение  $D_{000}$  в работе [1220] не было найдено, так как результаты анализа полосы  $\nu_3$  позволяли сделать только вывод о том, что  $D_{000}$  должно быть меньше  $1 \cdot 10^{-7}$ . Следует отметить, что в связи с наложением «горячих» полос авторам работы [1220] не удалось с уверенностью получить центр полосы  $\nu_3$ , и, как было показано позднее [2937], предложенная в работе [1220] нумерация вращательных линий в этой полосе оказалась ошибочной.

Мёллер и Стойчев [2937] исследовали вращательный спектр комбинационного рассеяния газообразного  $C_2N_2$ , полученный во втором порядке 21-футовой вогнутой решетки. Простота структуры спектра и наблюдаемое чередование интенсивности линий явились еще одним бесспорным дополнительным доказательством в пользу линейной симметричной модели молекулы  $C_2N_2$ . Анализ спектра позволил авторам [2937] получить вращательные постоянные  $C_2N_2$ :  $B_{000} = 0,15752 \pm 0,00015$  и  $D_{000} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Предполагая, что  $r_{C \equiv N}$  равно 1,157 Å (из данных Уэстенберга и Вильсона по исследованию микроволнового спектра циан-ацетилена [4221]), авторы работы [2937] на основании найденного значения  $B_{000}$  рассчитали величину  $r_{C-C} = 1,380$  Å, которая хорошо согласуется с результатами электронографических измерений ( $r_{C \equiv N} = 1,15 \pm 0,02$ ,  $r_{C-C} = 1,38 \pm 0,02$  [2561] и  $r_{C \equiv N} \doteq 1,16 \pm 0,02$ ,  $r_{C-C} = 1,37 \pm 0,02$  Å [3206]) в пределах точности последнего метода. Как видно из сравнения с результатами работы [1220], значение вращательной постоянной  $B_{000}$ , найденное Мёллером и Стойчевым [2937], несколько меньше значения  $B_{000}$ , полученного ранее Крейном и Томпсоном [1220]. Это расхождение объясняется тем, что, как уже отмечалось выше, предложенная в работе [1220] нумерация вращательных линий полосы  $\nu_3$  оказалась ошибочной.

Шульц и Эггерс [3659] получили инфракрасный спектр поглощения  $C_2^{12}N_2^{14}$  и  $C_2^{13}N_2^{14}$  на двухлучевом спектрометре с призмами из  $CaF_2$ ,  $KBr$  и  $NaCl$  и нашли для  $\nu_3$  значение  $2159 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ , которое практически совпадает в пределах погрешности измерений с величиной  $\nu_3$ , найденной в работе Крейна и Томпсона [1220].

В работе Миядзава [2928]<sup>1</sup>, посвященной исследованию инфракрасного спектра поглощения двух изотопных модификаций дициана  $C_2^{12}N_2^{14}$  и  $C^{12}C^{13}N_2^{14}$ , для молекулы  $C_2^{12}N_2^{14}$  в исследованной области от 400 до 180  $см^{-1}$  была найдена полоса  $\nu_5$  с максимумом при 235  $см^{-1}$  (соответствующая полоса молекулы  $C^{12}C^{13}N_2^{14}$  имеет максимум при 234  $см^{-1}$ ).

В настоящем Справочнике для расчета термодинамических функций  $C_2N_2$  принимаются вращательные постоянные  $C_2N_2$ , найденные Мёллером и Стойчевым [2937] в результате исследования вращательного спектра комбинационного рассеяния газообразного дициана. Этим значениям вращательных постоянных соответствуют следующие структурные параметры  $C_2N_2$ :  $r_{C\equiv N} = 1,157$  и  $r_{C-C} = 1,38 \text{ \AA}$ . Значения частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_4$  и  $\nu_5$  приняты в Справочнике по данным работы Лангсета и Мёллера [2561]. Для частоты  $\nu_3$  принято значение, полученное Крейнсом и Томпсоном [1220]. Следует отметить, что величина  $\nu_5$  может содержать погрешность  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$  (см. выше). Принятые значения молекулярных постоянных  $C_2N_2$  приведены в табл. 192.

Таблица 192

Принятые значения молекулярных постоянных  $C_2N_2$

| $\nu_1$   | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ (2) | $\nu_5$ (2) | $B_{000}$ | $D_{000}$         | $\sigma$ |
|-----------|---------|---------|-------------|-------------|-----------|-------------------|----------|
| $см^{-1}$ |         |         |             |             |           |                   |          |
| 2328,5    | 850,6   | 2157,22 | 507,2       | 240         | 0,15752   | $4 \cdot 10^{-8}$ | 2        |

### § 85. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции веществ, рассматриваемых в настоящей главе, в состоянии идеального газа при температурах 293,15 — 6000° К приведены в табл. 204—210 и 231 II тома Справочника. Расчеты были выполнены без учета различия постоянных изотопных модификаций молекул.

В Приложении 5 приведены данные о постоянных межмолекулярного потенциала  $C_2N_2$ , а в табл. 420 (II) — значения вириальных коэффициентов и их производных для этого газа.

**CS.** Термодинамические функции моносульфида углерода, вычисленные по уравнениям (II.161) и (II.162) для температур от 293,15 до 6000° К, приведены в табл. 204 (II). Расчет был выполнен на основании молекулярных постоянных CS, принятых выше (см. стр.637), по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] без ограничения числа вращательных состояний. В табл. 193 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162),  $\theta$  и  $x$  для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, а также коэффициенты в уравнениях (II.137), (II.138) для расчета функций CS.

Таблица 193

Значения постоянных для расчета термодинамических функций CS, CN и CP

| Вещество | Состояние     | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $A_\Phi$            | $A_S$                |
|----------|---------------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|----------------------|
|          |               | град     | —              | —                    | —                    | град <sup>-1</sup> |                            |                     |                      |
| CS       | $X^1\Sigma^+$ | 1848,96  | 5,0269         | 0,7245               | 0,525                | 0,85061            | 2,79                       | 3,6804 <sup>a</sup> | 10,6359 <sup>a</sup> |
| CN       | $X^2\Sigma$   | 2975,8   | 6,3537         | 0,9176               | 0,87                 | 0,36774            | 2,49                       | 2,4315              | 7,3993               |
|          | $A^2\Pi$      | 2610,1   | 7,1003         | 1,0221               | 1,08                 | 0,40706            | 2,93                       | —                   | —                    |
| CP       | $X^2\Sigma$   | 1783,62  | 5,5337         | 0,7503               | 0,576                | 0,87354            | 2,91                       | 3,9273              | 8,8954               |
|          | $A^2\Pi$      | 1527,98  | 5,6827         | 1,109                | 1,27                 | 1,00013            | —                          | —                   | —                    |

<sup>a</sup> Приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  соответственно.

<sup>1</sup> Работа [2928] была опубликована после окончания расчетов термодинамических функций  $C_2N_2$ , приведенных в табл. 231 (II).

Как отмечалось в § 84, молекула CS, помимо четырех электронных состояний, которые наблюдались в ее спектрах и приведены в табл. 186, должна иметь еще ряд электронных состояний с низкими энергиями возбуждения. При расчете термодинамических функций CS составляющие электронных состояний  $a^3\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  и  $e^3\Sigma^-$  вычислялись по уравнениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных основного и возбужденных состояний молекулы. Погрешности из-за неучета других электронных состояний CS при температурах до  $6000^\circ\text{K}$  не превышают  $0,01 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ .

Благодаря большой величине энергии диссоциации молекулы CS (см. стр. 655) пренебрежение в расчете необходимостью ограничения числа вращательных уровней основного состояния также не приводит к существенным ошибкам. Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  моносульфида углерода не превышают  $0,01$ ,  $0,03$  и  $0,06 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Ранее термодинамические функции CS вычислялись в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор Келли [2364] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 2000^\circ$ ). Расхождения между данными Келли и настоящего Справочника, изменяющиеся от  $0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $T = 298,15^\circ$  до  $0,09 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $T = 2000^\circ\text{K}$ , обусловлены применением в работе [2364] приближенного метода расчета. Результаты расчета, выполненного Келли, приведены в книге Цейзе [4384].

CN. Термодинамические функции циана, приведенные в табл. 207 (II), были вычислены по методу Гордона и Барнес и постоянным, принятым в табл. 186. В связи с тем, что электронное состояние  $A^2\Pi$  молекулы CN имеет низкую энергию возбуждения (см. табл. 186), расчет значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  был выполнен по уравнениям (II.131) и (II.132). Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8) и (II.9), составляющие электронных состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  — через величины  $M_X$ ,  $N_X$ ,  $M_A$ ,  $N_A$ , найденные по уравнениям (II.117) и (II.118).

При вычислении значений  $M_X$  и  $N_X$  мультиплетность состояния  $X^2\Sigma$  учитывалась введением в эти величины слагаемого  $\ln 2$ , значения  $M_A$  и  $N_A$  вычислялись с использованием формул (II.151), (II.152). В табл. 193 приведены значения  $A_\Phi$ ,  $A_S$ ,  $\theta$ ,  $x$ , а также коэффициентов в уравнениях (II.137), (II.138), (II.151), (II.152), применявшиеся для расчета величин  $M_i$  и  $N_i$ . При вычислении значений  $M_i$  и  $N_i$  поправки на ограничение числа вращательных уровней в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  не вводились и корреляция уравнений для энергии колебательных уровней с диссоциационными пределами не проводилась. Составляющие второго возбужденного состояния вычислялись по соотношениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных CN в этом и основном электронном состояниях; составляющие более высоких электронных состояний в расчетах термодинамических функций циана не учитывались.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций циана обусловлены отсутствием данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основного состояния CN. Однако благодаря большой величине энергии диссоциации этого радикала соответствующие ошибки в значениях  $\Phi_T^*$ , а также погрешности, связанные с тем, что в расчете не учитывались поправки на ограничение числа уровней вращательной энергии, не превышают  $0,03 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $T \leq 3000^\circ\text{K}$  и  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $T = 6000^\circ\text{K}$ .

Термодинамические функции циана вычисляли Келли [2363] ( $S_T^0$  при  $T \leq 2000^\circ$ ) и Джонстон, Бельцер и Саведов [2270] ( $T < 6000^\circ\text{K}$ ). Данные Келли приводятся в книге Цейзе [4384]. Расхождения между данными [2363] и настоящего Справочника не превышают  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ ; можно предполагать, что они обусловлены главным образом применением в работе [2363] приближенного метода расчета. Сравнение результатов расчета, выполненного для настоящего Справочника, и расчета Джонстона с сотрудниками оказалось невозможным из-за отсутствия в библиотеках СССР работы этих авторов.

Маргрейв, ссылаясь на неизвестные авторам Справочника литературные данные, приводит в книге [2775] значения термодинамических функций CN при температурах  $2000$ — $5000^\circ\text{K}$ . Эти термодинамические функции отличаются от приведенных в табл. 207 (II) на  $0,2$ — $0,3 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Таблицы термодинамических функций циана, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**CP.** Термодинамические функции газообразного карбида фосфора, приведенные в табл. 210 (II), вычислены по методу Гордона и Барнес. В связи с тем, что молекула CP имеет возбужденные электронные состояния с низкими энергиями, расчеты были выполнены по уравнениям (II.131) и (II.132). Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8) и (II.9), принимая значения  $A_F$  и  $A_S$ , приведенные в табл. 193. Составляющие состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  находились через величины  $M_X$ ,  $N_X$ , и  $M_A$ ,  $N_A$ , вычисленные по уравнениям (II.117) и (II.118). Мультиплетность состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  при расчете значений этих величин учитывалась слагаемыми  $\ln 2$  и  $\ln 4$ . Составляющие второго возбужденного электронного состояния  $B^2\Sigma$  вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121). В табл. 193 приведены значения  $\theta$ ,  $\chi$ , а также коэффициентов в уравнениях для расчета величин  $M_X$ ,  $N_X$ ,  $M_A$ ,  $N_A$ .

Погрешности приведенных в табл. 210 (II) значений термодинамических функций CP в основном обусловлены неточностью принятых в расчете значений молекулярных и физических постоянных. Погрешности значений функций  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° K оцениваются в 0,02; 0,05 и 0,1 кал/моль·град, соответственно.

Термодинамические функции газообразного карбида фосфора вычисляли Поттер и Ди-стефано [3314a] для  $T = 298,15 - 6000^\circ \text{K}$  на основании тех же значений постоянных, которые приняты в настоящем Справочнике. Вследствие этого значения термодинамических функций CP, приведенные в работе [3314a] и в табл. 210 (II), практически идентичны.

**CS<sub>2</sub>.** Термодинамические функции сероуглерода, вычисленные по уравнениям (II.241) и (II.242) для температур от 293,15 до 6000° K, приведены в табл. 205(II). Расчет колебательно-вращательных составляющих был выполнен по методу Гордона [уравнения (II.195) и (II.196)] на основании постоянных, принятых в табл. 187. В связи с тем, что, согласно данным [3877], постоянная ангармоничности  $\chi_{22} > 0$  (см. табл. 187), при вычислении термодинамических функций CS<sub>2</sub> по принятому методу расчет учет ангармоничности дважды вырожденного колебания этой молекулы, а также всех членов в уравнениях (II.195) и (II.196), связанных с этим колебанием (например,  $\chi_{12} \cdot \bar{\nu}_1 \bar{\nu}_2$  и др.), оказался невозможным. Поэтому соответствующие члены в уравнениях (II.195) и (II.196) были приняты равными нулю; благодаря небольшой величине  $\chi_2 = -\frac{\chi_{22}}{\omega_2} \approx -0,003$  погрешности из-за такого упрощения относительно невелики.

В табл. 194 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  для расчета составляющих жесткого ротатора и поступательного движения, а также величин  $\theta_n$  и  $\chi_n$ . Как отмечалось выше (см. стр. 640), в молекуле CS<sub>2</sub> имеет место резонансное возмущение колебательных состояний  $2\nu_2$  и  $\nu_1$ , однако влияние этого взаимодействия на термодинамические свойства сероуглерода существенно меньше, чем в случае двуокиси углерода, соответствующая погрешность в  $\Phi_{6000}^*$  не превышает 0,04 кал/моль·град. Поэтому поправки на резонансное взаимодействие колебательных уровней не учитывались при расчете термодинамических функций CS<sub>2</sub>. В расчете не учитывались также возбужденные электронные состояния молекулы CS<sub>2</sub> ввиду отсутствия достоверных данных о типе этих состояний и их энергиях возбуждения. Ошибки из-за пренебрежения этими состояниями не превышают 0,05—0,1 кал/моль·град в значении  $\Phi_{6000}^*$ . Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеют величины порядка 0,03; 0,1 и 0,5 кал/моль·град.

Ранее термодинамические функции CS<sub>2</sub> вычислялись Кроссом [1227] ( $T \leq 1800^\circ \text{K}$ ), Келли [2364] ( $T \leq 1800^\circ \text{K}$ ), Папоушеком [3183] ( $T \leq 1000^\circ \text{K}$ ). Все эти расчеты, по-видимому, были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Однако благодаря тому, что они проводились только для относительно низких температур, расхождения результатов расчетов с данными настоящего Справочника не превышают 0,05 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ . Данные Кросса приводятся Рибо [3426], Цейзе [4384] и в других справочных изданиях.

В первом издании Справочника данные для CS<sub>2</sub> отсутствуют.

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $CS_2$  и  $COS$ 

| Вещество | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|------------|------------|------------|----------|---------|
|          | град       |            |            |          |         |
| $CS_2^a$ | 963,62     | 569,72(2)  | 2219,7     | 7,9338   | 14,8893 |
| $COS$    | 1236       | 754(2)     | 2970       | 7,3721   | 14,3276 |

<sup>a</sup>  $x_1 = 0,001574$ ,  $x_2 = 0$ ,  $x_3 = 0,003328$ .

$COS$ . Термодинамические функции сероокиси углерода, приведенные в табл. 206(II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор для температур 293,15—6000° К. В табл. 194 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также значения  $\theta_n$ , по которым вычислялись колебательные составляющие.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $COS$  определяются главным образом тем, что в расчете не учитывались ангармоничности колебаний молекул этого газа. При 298,15; 3000 и 6000° К общие погрешности в значениях  $\Phi_7^*$  составляют 0,1; 1 и 2 кал/моль·град соответственно. Термодинамические функции  $COS$  вычислялись ранее рядом авторов (см. [4384]). Среди этих расчетов следует отметить работу Кросса [1227], в которой термодинамические функции  $COS$  были рассчитаны для  $T \leq 1800^\circ K$ . Результаты расчета Кросса приводятся в ряде справочных изданий, в том числе Цейзе [4384], Рибо [3426] и в книге [2775]. Они согласуются со значениями, приведенными в табл. 206(II), в пределах 0,01—0,03 кал/моль·град.

Термодинамические функции  $COS$ , вычисленные в работе Папоушека [3183] для температур до 1000° К, согласуются с приведенными в настоящем Справочнике в тех же пределах.

Кемп и Джюк [2366a] на основании измерения теплоемкости твердой и жидкой сероокиси углерода при температурах выше 15° К, а также теплот плавления и испарения нашли  $S_{298,15}^\circ = 55,27 \pm 0,1$  кал/моль·град. Это значение рекомендует Келли [2364]. Оно согласуется с приведенным в табл. 206 (II) (55,324 кал/моль·град) в пределах точности определения.

$C_2N_2$ . Термодинамические функции дициана, приведенные в табл. 231(II), вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор для температур 293,15—6000° К по постоянным, приведенным в табл. 192. В табл. 195 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.240) и (II.242), а также значения  $\theta_n$  для вычисления колебательных составляющих.

Таблица 195

Значения постоянных для расчета термодинамических функций  $C_2N_2$ ,  $HCN$  и  $FCN$ 

| Вещество | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|---------|
|          | град       |            |            |            |            |          |         |
| $C_2N_2$ | 3350,2     | 1223,8     | 3103       | 729,75(2)  | 345,31(2)  | 6,0694   | 13,0249 |
| $HCN$    | 3028,2     | 1022,6(2)  | 4839,7     | —          | —          | 1,0457   | 8,0007  |
| $FCN$    | 1540       | 575,5(2)   | 3252       | —          | —          | 5,4289   | 12,3844 |

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций дициана, особенно при температурах выше 1000° К, связаны с невозможностью учета ангармоничности колебаний и других отклонений молекулы  $C_2N_2$  от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

ческий осциллятор (до 1,5—2,0 *кал/моль·град* в  $\Phi_T^*$ ). Погрешности из-за недостаточной точности принятых значений основных частот молекулы  $C_2N_2$ , в частности частоты  $\nu_5$  (см. стр. 649), имеют существенно меньшую величину (порядка 0,02 и 0,06 *кал/моль·град* в  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$ ). Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  составляют 0,2; 2 и 3 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции дициана вычислялись ранее в ряде работ. Таблицы термодинамических функций дициана для различных интервалов температур были рассчитаны Стивенсоном [3852] ( $T \leq 1000^\circ K$ ), Томпсоном [3971] ( $T \leq 1000^\circ K$ ), Миядзава [2928] ( $T \leq 1500^\circ K$ ) и Мак-Лейном и Шеллером [2721] ( $T \leq 4500^\circ K$ ); данные Томпсона приводятся в книгах Рибо [3426] и Цейзе [4384]. Наилучшее согласие с величинами, приведенными в табл. 235 (II), имеют результаты расчета, выполненного Миядзава [2928]. Систематические расхождения с данными Миядзава, составляющие 0,05—0,08 *кал/моль·град*, полностью объясняются различием принятых в расчетах значений  $\nu_5$ .

Расхождения между данными Справочника и результатами расчета Мак-Лейна и Шеллера [2721] достигают 0,15—0,18 *кал/моль·град* во всем температурном интервале и превышают в 3—4 раза расхождения, которые могут быть обусловлены некоторым различием в значениях молекулярных постоянных  $C_2N_2$ , принятых в расчетах.

Рурвейн и Джиок [3548a] на основании выполненного ими исследования теплоемкости твердого и жидкого  $C_2N_2$  в интервале температур 15—251,95° K, а также теплот плавления и испарения дициана нашли  $S_{298}^\circ = 57,64 \pm 0,1$  *кал/моль·град*. Эта же величина рекомендуется Келли [2364]; она практически не зависит от значений колебательных постоянных  $C_2N_2$  и хорошо согласуется с приведенной в табл. 231(II) (57,712 *кал/моль·град*).

**HCN.** Термодинамические функции синильной кислоты, приведенные в табл. 208 (II), вычислены по постоянным, найденным в работе Дугласа и Шарма [1383] и приведенным в табл. 189. Расчет колебательно-вращательных составляющих был выполнен по методу Касселя [см. уравнения (II.210), (II.211)], поправки в значениях  $\Phi_T^*$  на ангармоничность колебаний молекулы HCN, взаимодействие вращения и колебаний и центробежное растяжение при вращении вычислялись по этим уравнениям для температур 298,15; 500, 700, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000 и 6000° K. При  $T < 4000^\circ$  в суммах  $\sum \Pi_{ijk} Y_{ijk}$  вычислялись члены со значениями  $i + j + k \leq 2$ ; при 4000, 5000 и 6000° K — члены с  $i + j + k \leq 4$ . Для остальных температур значения  $R \ln \alpha$  в уравнениях (II.210) и (II.211) были получены интерполированием. Соответствующая поправка в значениях  $S_T^\circ$  вычислялась при помощи численного дифференцирования величин  $R \ln \alpha$ .

В табл. 195 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также величин  $\theta_n$  для расчета составляющих гармонических осцилляторов в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ .

Возбужденные электронные состояния молекулы HCN имеют энергии свыше 50 000  $cm^{-1}$ , они не учитывались в расчетах термодинамических функций. Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций синильной кислоты обусловлены использованием недостаточно точных данных о колебательных постоянных молекулы HCN и тем, что расчет был выполнен по методу Касселя, в котором, помимо ряда других упрощений, верхние пределы в суммах по  $\nu$  и  $J$  принимаются равными бесконечности. Следует отметить, что расхождения в значениях  $\Phi_T^*$ , вычисленных по колебательным постоянным, найденным в работах [1383, 516] (см. стр. 644), не превышают 0,01 *кал/моль·град*. Общие погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  составляют около 0,03, 0,1 и 0,4 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции синильной кислоты вычислялись ранее Гордоном [1807] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 2000^\circ K$ , вычислены по методу Гордона, уравнения (II. 195)), Стаммом, Хальверсоном и Уэлином [3834] ( $T \leq 1000^\circ K$ ) и Брэдли, Харом и Фридманом [889] ( $T \leq 5000^\circ K$ ). В последней работе расчет был выполнен по усложненному методу Майера и Гепперт-Майер. Термодинамические функции HCN, вычисленные в работах [1807, 3834] и в настоящем Справочнике, согласуются в пределах, обусловленных различием значений постоянных молекулы HCN и физических постоянных, принятых в расчетах. В то же время расхождения между данными, приведенными в настоящем Справочнике и в работе [889],

существенно превышают величины, которые можно было бы ожидать из-за некоторого различия колебательных постоянных HCN, по которым проводились расчеты<sup>1</sup>. Поскольку методы, примененные в обоих расчетах, близки, объяснить наблюдавшиеся расхождения, достигающие величины порядка 0,3—0,5 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , не представляется возможным. Отметим, что аналогичные расхождения имеются между результатами других расчетов, выполненных Фридманом и Харом, и данными настоящего Справочника (например, для OH и H<sub>2</sub>O, см. стр. 223 и 228). Расчеты, выполненные в Справочнике непосредственным суммированием по уровням энергии, свидетельствуют, что в работах этих авторов, по-видимому, имеются какие-то систематические ошибки.

В книгах Цейзе [4384] и Рибо [3426] приведены термодинамические функции HCN, вычисленные в работе Гордона [1807], в книге [2775]— данные Брэдли, Хара и Фридмана [889].

Таблицы термодинамических свойств синильной кислоты, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

Джиок и Рурвейн [1718a] на основании результатов измерения теплоемкости и теплот фазовых переходов синильной кислоты в интервале температур 15—298,80° К нашли  $S_{298,16}^\circ = 47,92 \pm 0,2$  кал/моль·град. Это же значение приводится в справочнике Келли [2364]. Расхождение между ним и значением, вычисленным в Справочнике (48,211 кал/моль·град) несколько превышает погрешность, указанную в работе Джиока и Рурвейна [1718a].

FCN. Термодинамические функции фтористого циана, приведенные в табл. 209(II), были вычислены по уравнениям (II.241), (II.242) на основании значений молекулярных постоянных FCN, принятых в табл. 190. Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

В табл. 195 приведены значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также значения  $\theta_n$  для интерполяции по таблицам гармонического осциллятора.

Погрешности значений термодинамических функций FCN, приведенные в табл. 209 (II), обусловлены главным образом тем, что в расчете не учитывалась ангармоничность колебаний и взаимодействие колебаний с вращением, а также использовались оцененные значения молекулярных постоянных. За счет указанных причин погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  оцениваются в 0,1; 1,5 и 3 кал/моль·град<sup>2</sup>.

Ранее термодинамические функции FCN вычислялись Лафтом [2673] для температур до 1000° К по молекулярным постоянным, основанным на оценках Томаса и Лафта (см. § 86). При вычислении термодинамических функций FCN для первого издания Справочника использовались те же значения молекулярных постоянных, на которых основаны расчеты Лафта [2673], за исключением величины  $r_{C-F}$ , принятой равной 1,27 Å, в то время как в работе [2673] принималось значение 1,30 Å. Расхождения в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  между первым и настоящим изданиями Справочника не превышают 0,1 кал/моль·град и объясняются некоторым различием в принятых значениях молекулярных постоянных, главным образом в значении частоты деформационного колебания  $\nu_2$ .

## § 86. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

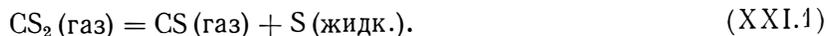
CS (газ). В результате ненадежной экстраполяции колебательных уровней основного состояния молекулы CS Лагерквист, Уэстерлунд, Райт и Барроу [2537] нашли  $D_0(\text{CS}) = 181$  ккал/моль ( $\Delta H^\circ f_0 = 53,3$  ккал/моль).

Льюис и Лейси [2603] исследовали равновесие между окисью углерода и элементарной серой (см. разделы по COS и CS<sub>2</sub>) и, основываясь на результатах анализа продуктов реак-

<sup>1</sup> В работе [889] расчеты термодинамических функций выполнены по постоянным, найденным Алленом, Тидуэллом и Плайлером [516].

<sup>2</sup> Термодинамические функции FCN, вычисленные по молекулярным постоянным, найденным экспериментально (см. стр. 646), согласуются с приведенными в табл. 209 (II) в пределах 0,06 кал/моль·град.

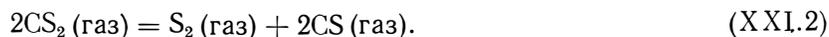
ции и на некоторых предположениях относительно характера протекающих реакций, нашли значение константы равновесия



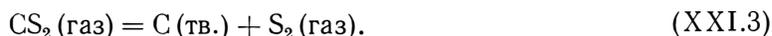
По этим данным авторами Справочника было найдено  $\Delta H^\circ f_0 (\text{CS}) = 31 \text{ ккал/моль}^1$ .

Диссоциация  $\text{CS}_2$  на вольфрамовой ленте изучалась Бланчардом и Ле-Гоффом [839] в проточной системе. Продукты диссоциации определялись при помощи масс-спектрометра. Было найдено, что при  $1850^\circ \text{K}$  потенциал появления иона  $\text{CS}^+$  из  $\text{CS}_2$  составляет  $17,7 \pm 0,1 \text{ эв}$ , а потенциал ионизации  $\text{CS}$  равен  $11,8 \pm 0,2 \text{ эв}$ . Отсюда  $D_{1850} (\text{CS}) = 90 \pm 10 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ f_0 (\text{CS}) = 51,5 \pm 10 \text{ ккал/моль}$ . Потенциал появления иона  $\text{CS}^+$  при диссоциативной ионизации  $\text{CS}_2$  и потенциал ионизации  $\text{CS}$  были измерены также Смайсом и Блеветтом [3807]. Найденные в этой работе величины примерно на  $1 \text{ эв}$  меньше полученных в работе Бланчарда и Ле-Гоффа. Однако их разность, а следовательно, и энергия связи  $\text{S} - \text{CS}$  оказались достаточно близкими.

Шефер и Видемейер [3602] исследовали равновесие взаимодействия сероуглерода с раскаленной угольной нитью. Варьируя давление сероводорода и температуру, авторы добились таких условий протекания реакции, когда толщина нити не увеличивалась и не уменьшалась, что соответствует реакции



Парциальное давление  $\text{S}_2$  в такой системе может быть вычислено из равновесия



Расчет теплоты образования  $\text{CS}$  по экспериментальным данным Шефера и Видемейера и принятым в Справочнике значениям термодинамических свойств компонентов этой реакции приводит к  $\Delta H^\circ f_0 (\text{CS}, \text{газ}) = 57,7 \text{ ккал/моль}$ . Близкое значение было вычислено Шефером и Видемейером [3602].

Помимо равновесия сероуглерода с угольной нитью, Шефер и Видемейер [3602] исследовали также равновесия реакций сульфидов марганца, магния и меди с углеродом



и нашли  $\Delta H^\circ f_{298,15} (\text{CS}, \text{газ}) = 60 \pm 6 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H^\circ f_0 = 59,2 \text{ ккал/моль}$ ) в хорошем соответствии с приведенным выше значением.

В Справочнике принимается значение теплоты образования  $\text{CS}$ , равное среднему между вычисленными по результатам исследований равновесий реакции сероуглерода с угольной нитью и реакций сульфидов металлов с углеродом [3602]

$$\Delta H^\circ f_0 (\text{CS}, \text{газ}) = 58,5 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению соответствует

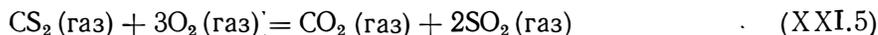
$$D_0 (\text{CS}) = 175,772 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

что хорошо согласуется со значением, полученным линейной экстраполяцией.

$\text{CS}_2 (\text{газ})$ . Томсен [3982, 3981] измерил теплоту сгорания газообразного сероуглерода и нашел величину —  $265,1 \text{ ккал/моль}$  (теплота образования сероуглерода  $28,8 \text{ ккал/моль}$  [813]). В работе Бертло [785] было найдено значение теплоты сгорания сероуглерода в жидком состоянии, которое приводит к теплоте образования  $\text{CS}_2 (\text{газ})$ , равной  $17,2 \text{ ккал/моль}$  [813]. Позже Бертло [789] провел новое определение теплоты сгорания сероуглерода. Вычисления на основании этой работы привели к значительно большему значению:  $24,6 \text{ ккал/моль}$  [813].

<sup>1</sup> Бруэр [1093] по экспериментальным данным, полученным в этой работе, нашел очень близкую величину  $\Delta H^\circ f_{298,16} (\text{CS}, \text{газ}) = 31,5 \text{ ккал/моль}$ .

Герен, М. Бастик, Ж. Бастик и Адам-Жиронн [1876] провели новое определение теплоты сгорания газообразного сероуглерода. Химическим анализом было установлено, что при сгорании образуются  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в изменяющихся от опыта к опыту пропорциях. Внеся поправку на образование  $\text{SO}_3$ , авторы работы [1876] из трех опытов нашли для реакции

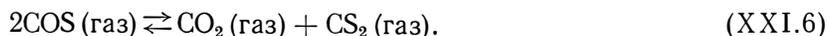


значение  $\Delta H_{298,15} = -265,8$  ккал/моль, погрешность которого они оценивают в  $\pm 2$  ккал/моль. Этому значению соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,16}(\text{CS}_2, \text{газ}) = 29,9 \pm 2$  ккал/моль, или 29,7 ккал/моль при  $0^\circ \text{K}$ .

Теплота образования сероуглерода может быть вычислена по результатам исследования равновесий. Обработывая совместно результаты, полученные Терресом и Веземаном [3958] и Стоком, Зике и Полендом [3868] (см. ниже раздел по COS), авторы Справочника получили  $\Delta H^\circ f_0 = 27,6$  ккал/моль.

Виланд [4258] исследовал диссоциацию сероуглерода при температуре 688—1015° K по уравнению (XXI.3). Концентрация молекул  $\text{S}_2$ , находящихся в равновесии с  $\text{CS}_2$  и твердым углеродом, определялась сравнением спектров поглощения  $\text{S}_2$  в равновесной смеси со спектрами поглощения паров элементарной серы. Расчет десяти проведенных опытов дал для теплоты реакции среднее значение  $-6,1 \pm 0,4$  ккал/моль. Пересчет результатов двух опытов, для которых в работе [4258] приведены исходные данные, с использованием принятых в Справочнике термодинамических функций привел к совпадающему значению. Найденная в работе [4258] теплота диссоциации соответствует теплоте образования  $\text{CS}_2$  (газ), равной  $\Delta H^\circ f_0 = 24,8 \pm 0,45$  ккал/моль.

Льюис и Лейси [2603] исследовали равновесие между окисью углерода и элементарной серой. Помимо основной реакции (XXI.11), эти авторы, основываясь на результатах анализов продуктов реакции, нашли также значение константы равновесия реакции



Расчет по данным работы [2603] с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических функций компонентов этой реакции приводит к  $\Delta H^\circ f_0(\text{CS}_2, \text{газ}) = 28,3$  ккал/моль. Таким образом, результаты измерений теплоты образования сероуглерода находятся в плохом соответствии между собой. Детальный анализ этих данных затрудняется тем, что основные работы [1876, 4258] изложены весьма кратко.

В Справочнике принимается среднее значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CS}_2, \text{газ}) = 27 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CS}_2) = 271,959 \pm 3,1 \text{ ккал/моль}.$$

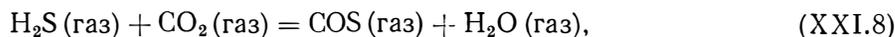
**COS (газ).** Лохте-Холтгрёвен и Боун [2634] нашли в спектре поглощения COS границу области непрерывного поглощения  $\lambda$  2550 Å, которую они на основании термохимических расчетов объяснили диссоциацией



Однако современные более точные термохимические и спектроскопические данные не позволяют с удовлетворительной точностью приписать эту границу процессу диссоциации COS.

Теплота сгорания газообразной COS измерялась Томсенom [3981]. Найденному им значению соответствует теплота образования сероокси углерода, равная  $-34,3$  ккал/моль [813]. Точность этого значения снижается необходимостью внесения поправки на образование трехокси серы в продуктах горения.

Результаты исследования равновесий с участием COS могут служить более точным источником сведений о ее теплоте образования. Наиболее тщательное исследование такого рода равновесий было выполнено Терресом и Веземаном [3958]. Эти авторы нашли значения констант равновесия реакции

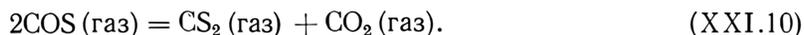


причем исследовались прямая и обратная реакции. Расчет теплоты реакции, исследованной Терресом и Веземаном [3958], с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических функций привел к  $\Delta H_0 = 7,0 \pm 0,1$  ккал/моль (прямая реакция, 623—873°) и  $\Delta H_0 = 6,9 \pm 0,1$  ккал/моль (обратная реакция, 723—873° К). Эти значения соответствуют теплоте образования COS, равной  $\Delta H^{\circ}f_0 = -34$  ккал/моль.

В работе [3958] было исследовано также равновесие

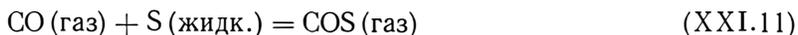


По этим данным была вычислена теплота реакции  $\Delta H_0 = 8,5$  ккал/моль. Однако вследствие ряда экспериментальных трудностей, отмеченных авторами работы [3958], найденные константы равновесия недостаточно точны. Кроме того, в указанном равновесии принимает участие сероуглерод, теплота образования которого также известна недостаточно точно (см. стр. 656). Это же замечание относится и к работе Стока, Зике и Поленда [3868], в которой было исследовано равновесие



По данным, полученным в [3868], было вычислено  $\Delta H_0 = 1,15 \pm 0,3$  ккал/моль. Обработка результатов указанных выше исследований равновесий (XXI.9) [3958] и (XXI.10) [3868] позволяет исключить из соответствующих термохимических уравнений значение теплоты образования сероуглерода и найти  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{COS, газ}) = -34$  ккал/моль.

Льюис и Лейси [2603] исследовали реакцию



и нашли значения ее константы равновесия при 575 и 533° К. Из этих значений и приведенных в Справочнике термодинамических функций был вычислен тепловой эффект реакции (XXI.11), равный  $\Delta H_0 = -5,6$  ккал/моль. Этому значению соответствует  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{COS}) = -32,8$  ккал/моль. Следует отметить, что последнее значение менее точно, чем вычисленное по данным Терреса и Веземана [3958].

В Справочнике принимается значение теплоты образования серооксида углерода

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{COS, газ}) = -34 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

основанное на результатах измерений Терреса и Веземана [3958]. Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{COS}) = 327,259 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}.$$

**CN (газ).** Несмотря на то, что в спектре молекулы CN наблюдались развитые системы полос, простирающиеся от близкой инфракрасной области спектра до области вакуумного ультрафиолета, результаты многочисленных исследований спектра CN не позволяют рекомендовать достаточно надежное значение  $D_0(\text{CN})$ .

Экстраполяция колебательных уровней состояния  $X^2\Sigma$  по уравнению, найденному Дугласом и Раутли [1382] [для  $v'' \leq 18$  (см. стр. 639)], приводит к диссоциационному пределу, расположенному на  $77\,720 \text{ см}^{-1}$  (9,64 эв) выше уровня  $v = 0$ . Экстраполяция колебательных уровней состояния  $A^2\Pi$  приводит к диссоциационному пределу, энергия которого равна  $70\,470 \text{ см}^{-1}$  (8,74 эв) по отношению к уровню  $v = 0$  состояния  $X^2\Sigma$ . Менее точная линейная экстраполяция для состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  дает значения  $D_0(\text{CN})$ , равные соответственно  $80\,542 \text{ см}^{-1}$  (9,99 эв) и  $73\,460 \text{ см}^{-1}$  (9,11 эв)<sup>1</sup>.

Исследуя спектр циана в области вакуумного ультрафиолета, Карролл [1063] нашел, что уровни состояния  $J^2\Delta$  сходятся весьма быстро, и, следовательно, экстраполяция колебательных уровней к диссоциационному пределу в этом состоянии может быть выполнена более надежно, чем в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ . Линейная экстраполяция колебательных уровней состояния  $J^2\Delta$  приводит к диссоциационному пределу, расположенному на  $87\,500 \text{ см}^{-1}$

<sup>1</sup> Основное состояние  $X^2\Sigma$  и возбужденное состояние  $A^2\Pi$  молекулы CN коррелируют с нормальными состояниями  $\text{C}(^3P) \rightarrow \text{N}(^4S)$ .

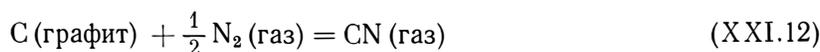
выше уровня  $v = 0$  состояния  $X^2\Sigma$ . Если предположить, что молекула CN в состоянии  $J^2\Delta$  диссоциирует на  $C(^3P) + N(^2D)$ <sup>1</sup>, то этот диссоциационный предел соответствует значению  $D_0(\text{CN}) = 195,3 \text{ ккал/моль}$  (8,48 эв), которое рекомендуется Карроллом [1063].

Исследования энергии диссоциации дициана [2099, 2414, 4242, 3455] приводят к неточным и противоречивым значениям  $D(\text{NC} - \text{CN})$ ; эти данные обсуждаются в работах Гейдона [1668] и Лонга [2642].

Глоклер [1760] оценил энергии решеток NaCN и KCN и, принимая электронное сродство CN равным таковому у атома Вг, вычислил  $D(\text{NC} - \text{CN}) = 120 \pm 8 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствует теплота образования  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN}) = 97 \text{ ккал/моль}$ .

Лонг [2642], основываясь на длинноволновых границах непрерывного поглощения в спектрах  $\text{CH}_3\text{CN}$  и JCN и на экстраполяции колебательных уровней молекулы HCN, вычислил значение теплоты образования  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN}) = 92,5 \text{ ккал/моль}$ . Пересчет данных Лонга с учетом более точных значений некоторых термодинамических величин дает  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN}) = 93,0 \text{ ккал/моль}$ . Коттрелл [255] указывает, что полученное таким образом значение теплоты образования может считаться только верхним пределом возможных значений.

Равновесие образования циана из элементов



исследовалось по интенсивности спектра испускания CN Бруэр, Темплтоном и Дженкинсом [933]. По наклону прямой, выражающей зависимость  $\lg K_p$  от  $1/T$ , Бруэр и др. вычислили теплоту реакции при  $2750^\circ \text{K}$ , которая составляет  $83,5 \text{ ккал/моль}$  (в непосредственно измеренную величину вносилась поправка, учитывающая электронное возбуждение, колебательную и вращательную энергии молекулы CN). Этому значению при использовании термодинамических функций, вычисленных в настоящем Справочнике, соответствует теплота образования  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN}) = 85 \text{ ккал/моль}^2$ .

Теплота образования CN может быть вычислена также по результатам определений потенциалов появления ионов из молекул цианистых соединений под действием электронных ударов. На основании найденных потенциалов появления  $\text{CN}^+$  из HCN и  $\text{C}_2\text{N}_2$  Стивенсон [3853] вычислил значение  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN, газ}) = 89,2 \text{ ккал/моль}$ . При этом он полагал, что при диссоциации CN образуется в возбужденном  $A^2\Pi$ -состоянии. Мак-Дауэлл и Уоррен [2703] определили потенциал появления  $\text{CN}^+$  из  $\text{CH}_3\text{CN}$  и на этом основании вычислили  $D_{298,15}(\text{NC}-\text{CH}_3) = 104,2 \text{ ккал/моль}$ , что соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN, газ}) = 90,2 \text{ ккал/моль}$ . В этой же работе было показано, что при диссоциации  $\text{C}_2\text{N}_2$  под действием электронных ударов образующиеся осколки CN и  $\text{CN}^+$  обладают избыточной кинетической энергией, что не учитывалось в работе [3853].

Геррон и Дайблер [2011a] измерили потенциалы появления  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$  и  $\text{J}^+$  из ClCN, BrCN и JCN. Полагая, что CN образуется в состоянии  $A^2\Pi_i$ , они вычислили  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{CN, газ}) \leq 89 \text{ ккал/моль}$ . В этой работе кинетическая энергия осколков деления не измерялась, в связи с чем окончательный результат дан как граница возможных значений. Пересчет результатов измерений [2011a] с использованием значений потенциалов ионизации атомов галогенов из работы [2941] и с учетом результатов определения Стивенсоном [3853] потенциала появления  $\text{Cl}^+$  из ClCN привел к  $\Delta H^\circ f_0(\text{CN, газ}) \leq 88,3 \text{ ккал/моль}^3$ .

Таким образом результаты измерений теплоты образования CN в работах [933, 3853,

<sup>1</sup> Согласно правилам корреляции, состояние  $J^2\Delta$  может коррелировать со следующими состояниями:  $\text{C}(^3P) + \text{N}(^2D)$ ;  $\text{C}(^3P) + \text{N}(^2P)$ ;  $\text{C}(^1D) + \text{N}(^2D)$ .

<sup>2</sup> В работе Бруэра и др. [933] при пересчете к  $0^\circ \text{K}$  было получено значение  $94,3 \pm 6 \text{ ккал/моль}$ . Расхождение с приведенной выше величиной объясняется тем, что Бруэр и др. принимали  $(H_{2750}^\circ - H_0^\circ)_{\text{CN}} = 13750 \text{ ккал/моль}$  (вычислено в предположении, что энтальпия CN определяется только поступательной составляющей), в то время как, согласно табл. 207 (II),  $H_{2750}^\circ - H_0^\circ = 22840 \text{ ккал/моль}$ . В работе Найта и Ринка [2447в] отмечено, что Бруэр и др. могли получить заниженное значение теплоты образования CN в результате самопоглощения в более холодных зонах печи Кинга.

<sup>3</sup> Результаты работы [2011a] были подтверждены в дальнейшем Дайблером и др. [1329a] на основании измерения потенциалов появления ряда ионов при ионизации дициана и трех циан-ацетиленов.

2011a] находятся между собой в хорошем соответствии. В Справочнике принимается среднее значение

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CN, газ}) = 88 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{CN}) = 194,121 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение энергии диссоциации находится в хорошем соответствии с приведенным выше значением  $D_0(\text{CN}) = 195,3 \text{ ккал/моль}$ , вычисленным экстраполяцией колебательных уровней состояния  $J^2\Delta$  молекулы CN<sup>1</sup>.

**C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (газ).** Быховский и Россини [813] рассмотрели результаты ряда ранних работ по определению теплоты сгорания дициана и приняли для этой величины значение  $-260 \text{ ккал/моль}$ . Вартенберг и Шютца [4172] и Ноултон и Прозен [2448] измерили теплоту сгорания дициана в кислороде. Сжигание проводилось в горелке при постоянном давлении. Были получены близкие значения теплоты сгорания  $-261,3 \text{ ккал/моль}$  [4172] и  $-261,94 \pm \pm 0,43 \text{ ккал/моль}$  [2448].

В Справочнике принимается значение теплоты образования дициана

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{C}_2\text{N}_2, \text{газ}) = 73,83 \pm 0,5 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное по данным Ноултона и Прозена [2448]. Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{C}_2\text{N}_2) = 490,890 \pm 1 \text{ ккал/моль}.$$

**HCN (газ).** Теплоту сгорания HCN (газ) измеряли Бергло [787] и Томсен [3981]. Они получили значения  $-159,3$  и  $-158,5 \text{ ккал/моль}$  соответственно. Основываясь на найденной Вартенбергом и Шютца [4172] поправке на образование окиси азота, вычисленной при измерении теплоты сгорания дициана, Гордон [1807] внес в результаты измерения Томсена исправления и получил для теплоты сгорания HCN значение  $-159,4 \text{ ккал/моль}$ , что практически совпадает со значением, найденным Бергло. Этому соответствует теплота образования  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{HCN, газ}) = 31,2 \text{ ккал/моль}$ .

Лонг [2642] уменьшил полученное Томсеном [3981] значение теплоты сгорания HCN на 0,4%, как это рекомендует Хараши [2392]. Принятому им значению теплоты сгорания ( $-158,0 \text{ ккал/моль}$ ) соответствует теплота образования  $\Delta H^{\circ}f_{298,15} = 29,8 \text{ ккал/моль}$ .

Поправки Гордона [1807] и Лонга [2642] к результатам измерений Томсена [3981] весьма приближенны. В Справочнике для теплоты образования HCN принимается значение, равное среднему между вычисленными Гордоном [1807] и Лонгом [2642]:

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{HCN, газ}) = 30,5 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

Этому значению соответствует

$$D_0(\text{HCN}) = 303,183 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}.$$

**FCN (газ).** Оценка теплоты образования фторциана по методу полусумм [470] с использованием значений теплот образования SiCN и BgCN [2648] приводит к значению  $-16 \text{ ккал/моль}$ . По методу Хараша [2392, 468] было найдено значение  $-18 \text{ ккал/моль}$ .

Изменение величины энергии диссоциации связей углерод — галоид в галоидоцианах в зависимости от потенциалов ионизации атомов галоидов приводит к  $D_{298}(F-CN) = -125 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствует  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{FCN, газ}) = -17 \text{ ккал/моль}$ <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В работе Найта и Ринка [24476], выполненной после написания данной главы, были проведены измерения плотности газа в ударной волне, распространяющейся в смеси дициана или циановодорода с криптоном. По зависимости плотности от скорости ударной волны авторы работы [24476] вычислили значение энергии диссоциации дициана  $145 \pm 6 \text{ ккал/моль}$  (или  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{CN, газ}) = 109,6 \text{ ккал/моль}$ ), что значительно больше величин, принятых в настоящем Справочнике.

<sup>2</sup> Глоклер [1767] определил значение  $D_0(F-CN) = 133 \text{ ккал/моль}$ , используя график зависимости энергии диссоциации связи углерод — галоид в галоидоцианах от межатомного расстояния. Следует отметить, что оценка  $D_0(F-CN)$ , приведенная в работе [1767], мало надежна, так как зависимость  $D_0(X-CN)$  от  $r_{C-X}$  не является линейной.

В настоящем Справочнике для теплоты образования FCN принято значение

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{FCN, газ}) = -17 \pm 20 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{FCN}) = 317,776 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

**CP (газ).** Энергия диссоциации CP была определена в работе Бэрвальда, Г. Герцберга и Л. Герцберг [673] на основании линейной экстраполяции колебательных уровней основного электронного состояния  $X^2\Sigma$ . Энергия диссоциации оказалась равной 6,9 эв (порядка 160 ккал/моль). К близким значениям приводит линейная экстраполяция уровней возбужденных состояний  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$ . Гейдон [1668] считает это значение несколько завышенным и рекомендует значение  $6 \pm 1$  эв. Экспериментальные данные о теплоте образования или энергии диссоциации CP в литературе отсутствуют. В связи с тем, что у молекулы CN линейная экстраполяция уровней основного электронного состояния приводит к завышенному значению энергии диссоциации, в Справочнике принимается значение, рекомендованное Гейдоном:

$$D_0(\text{CP}) = 138 \pm 23 \text{ ккал/моль}.$$

Этому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{CP, газ}) = 106,956 \pm 23 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 196

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин соединений углерода с серой, азотом и фосфором в газообразном состоянии

| Вещество                      | $D_0$   | $\Delta H^{\circ}f_0$ | $\Delta H^{\circ}f_{293,15}$ | $\Delta H^{\circ}f_{298,15}$ | $H_{293,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ |
|-------------------------------|---------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| CS                            | 175 772 | 58 500                | 59 295                       | 59 294                       | 2045                               | 2081                               |
| CS <sub>2</sub>               | 271 959 | 27 000                | 27 220                       | 27 209                       | 2495                               | 2549                               |
| COS                           | 327 259 | - 34 000              | - 33 946                     | - 33 952                     | 2324                               | 2373                               |
| CN                            | 194 121 | 88 000                | 88 795                       | 88 803                       | 2038                               | 2073                               |
| C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | 490 890 | 73 352                | 73 815                       | 73 830                       | 2950                               | 3018                               |
| HCN                           | 303 183 | 30 570                | 30 501                       | 30 500                       | 2167                               | 2210                               |
| FCN                           | 317 776 | - 17 155              | - 17 006                     | - 17 000                     | 2429                               | 2480                               |
| CP                            | 138 000 | 106 956               | 107 542                      | 107 541                      | 2047                               | 2083                               |

## КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(Si, Si<sub>2</sub>, SiO, SiO<sub>2</sub>, SiH, SiF, SiF<sub>2</sub>, SiF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiCl, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiN, SiC, SiC<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>C)

В настоящей главе рассматриваются кремний и его простейшие соединения с кислородом, водородом, фтором, хлором, азотом и углеродом.

Пары кремния содержат атомы Si и молекулы Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, Si<sub>4</sub>, Si<sub>5</sub>, Si<sub>6</sub>, Si<sub>7</sub> [2118]. В данном Справочнике рассмотрены только два наиболее простых вещества — Si и Si<sub>2</sub>, которые по имеющимся данным являются основными компонентами паров. Вместе с тем результаты измерений давления паров кремния показывают, что не исключена возможность, что в равновесных условиях в каком-то интервале температур основными компонентами пара могут стать более тяжелые молекулы.

В Справочнике рассмотрены основные кислородные соединения кремния SiO<sub>2</sub> (тв., ж., газ) и SiO (газ). Для SiO<sub>2</sub> приведены термодинамические свойства всех равновесных модификаций в конденсированном состоянии. Данные по неравновесным модификациям (например, SiO<sub>2</sub>-стекловидная или кварц выше 1140° К) в Справочнике не рассматриваются. Одно время предполагалось, что диоксид кремния также является стабильной в конденсированном состоянии. Поэтому в первом издании настоящего Справочника рассматривались термодинамические свойства SiO в твердом состоянии. Однако позже было показано, что в твердом состоянии SiO термодинамически нестабильна и распадается на Si и SiO<sub>2</sub> (см. [891, 922]).

В литературе есть указания на существование в системе кремний — кислород в газообразной фазе и восстановительных условиях молекул Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (газ). Однако это вещество нестабильно (при 1463° К отношение  $p_{\text{Si}_2\text{O}_2} : p_{\text{SiO}}$  равно  $4 \cdot 10^{-4}$  [3304]) и не рассматривается в Справочнике<sup>1</sup>.

Известно большое число соединений кремния с водородом. Однако все эти соединения обладают низкой стабильностью. Так, SiH<sub>4</sub> — наиболее стойкий из силанов — распадается на элементы уже при 400° С. В присутствии воды или окислителей эти соединения разлагаются, часто со взрывом. В Справочнике рассмотрено только простейшее соединение кремния с водородом — SiH.

Из соединений кремния со фтором и кремния с хлором в Справочнике рассматриваются SiF<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub>, а также продукты их последовательной диссоциации: SiF<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiF, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub> и SiCl. Таким образом, приведенные данные дают достаточно полное представление о свойствах систем кремний — фтор и кремний — хлор. Однако большая группа смешанных соединений типа SiF<sub>3</sub>Cl, SiHCl<sub>2</sub>F и т. д. в Справочнике не рассматривается.

Единственным соединением системы кремний — азот, рассмотренным в Справочнике, является SiN (газ). Нитриды кремния в конденсированном состоянии, обладающие значительной стабильностью, в Справочнике не рассмотрены.

Проведенное недавно масс-спектрометрическое исследование испарения карбида кремния [1406] показало, что молекулярный состав газовой фазы системы Si — С весьма сложен. Ранее предполагалось, что основной компонент этой системы — SiC. Однако новые данные свидетельствуют, что основным продуктом испарения карбида кремния является элементарный кремний и что парциальные давления SiC<sub>2</sub> и Si<sub>2</sub>C превышают давление SiC более чем на три порядка. Кроме того, были обнаружены соединения Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и Si<sub>3</sub>C в количествах,

<sup>1</sup> Подробный анализ процессов испарения окиси кремния приведен в обзоре Шика [3622a].

сравнимых с SiC. Тем не менее рассмотренные в Справочнике данные по SiC (тв., газ), Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub>, Si и Si<sub>2</sub>, а также C (тв.) позволяют достаточно точно вычислять состав и термодинамические свойства этой системы, поскольку остальные газообразные соединения образуются в значительно меньших количествах.

### § 87. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Si.** Атом кремния в основном состоянии <sup>3</sup>P имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>, которой соответствуют еще два состояния: <sup>1</sup>D и <sup>1</sup>S. С возбуждением одного 3p-электрона атома Si связана группа состояний с электронной конфигурацией 3s<sup>2</sup>3p(<sup>2</sup>P)nl. Первое из этих состояний (3s<sup>2</sup>3p4s<sup>3</sup>P<sup>o</sup>) имеет энергию около 40 000 см<sup>-1</sup>, а ионизационный предел группы — энергию 65 743 см<sup>-1</sup>. В табл. 197 приведены уровни энергии Si до 54 000 см<sup>-1</sup>, соответствующие переходу 3p-электрона в 4s-, 4p- и 3d-состояния, а также состояния <sup>5</sup>S и <sup>3</sup>D, соответствующие электронной конфигурации 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s3p<sup>3</sup>. Остальные состояния Si, связанные с возбуждением 3p- и 3s-электронов или одновременным возбуждением двух и более электронов, в Справочнике не рассматриваются. Энергии возбуждения уровней атома кремния, приведенные в табл. 197, приняты в соответствии с величинами, рекомендуемыми Мур [2941], кроме уровня 3s3p<sup>3</sup>5S, для которого она принята по работе Ельяшевича и Никитиной [187].

Таблица 197

Уровни энергии атома кремния

| Номер уровня | Состояние   |  | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|--------------|---|--|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация  | терм   |                    |                           |
| 0            | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>                    | 1                  | 0                         |
| 1            | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>1</sub>                    | 3                  | 77,15                     |
| 2            | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>                    | 5                  | 223,31                    |
| 3            | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> | <sup>1</sup> D                                 | 5                  | 6298,81                   |
| 4            | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> | <sup>1</sup> S                                 | 1                  | 15394,24                  |
| 5            | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s3p <sup>3</sup>               | <sup>5</sup> S                                 | 5                  | 33326                     |
| 6            | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 4s                                   | <sup>3</sup> P                                 | 9                  | 39860                     |
| 7            | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 4s                                   | <sup>1</sup> P                                 | 3                  | 40992                     |
| 8            | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 3d                                   | <sup>3</sup> D                                 | 15                 | 45303                     |
| 9            | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 4p                                   | <sup>1</sup> P                                 | 8                  | 47326                     |
|              | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 3d                                   | <sup>1</sup> D                                 |                    |                           |
| 10           | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 4p                                   | <sup>3</sup> D                                 | 30                 | 48420                     |
|              | . . . 3s3p <sup>3</sup>   | <sup>3</sup> D                                 |                    |                           |
| 11           | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 4p                                   | <sup>3</sup> P, <sup>3</sup> S                 | 33                 | 49690                     |
|              | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 3d                                   | <sup>3</sup> F                                 |                    |                           |
| 12           | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>2</sup> P) 4p                                   | <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> S                 | 25                 | 51650                     |
|              | . . . 3s <sup>2</sup> 3p ( <sup>1</sup> P) 3d                                   | <sup>3</sup> P, <sup>1</sup> F, <sup>1</sup> P |                    |                           |

В табл. 197 уровни атома кремния с близкими энергиями возбуждения объединены в один с суммарным статистическим весом и средней энергией.

$\text{Si}_2$ . Спектр молекулы  $\text{Si}_2$  изучен весьма неполно. Дауни и Барроу [1399] наблюдали в спектре водородно-воздушного пламени, в которое вводился  $\text{SiCl}_4$ , систему полос в области 4200—5700 Å, которую они предположительно приписали молекуле  $\text{Si}_2$ . Спектр регистрировался на приборе с малой дисперсией, что не позволило провести анализ вращательной структуры. Приближенный анализ колебательной структуры привел к следующим значениям постоянных:  $\nu_e = 19\,000$ ,  $\omega'_e = 1050$ ,  $\omega''_e = 750 \text{ см}^{-1}$ . Эти данные приводятся в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649], однако отнесение наблюдавшихся Дауни и Барроу полос к молекуле  $\text{Si}_2$  не может рассматриваться как однозначное. Более надежные данные о спектре молекулы  $\text{Si}_2$  были получены Дугласом [1371], который исследовал свечение, возникающее при слабом электрическом разряде в атмосфере ксенона в трубке с алюминиевыми электродами, покрытыми тонким слоем кремния. В спектре наблюдались две слабые системы полос, простирающиеся от 3480 Å до видимой области. Анализ спектрограмм, полученных на приборе с высокой дисперсией, показал, что полосы, расположенные в области 3480—3980 Å, обусловлены переходом  ${}^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Pi_u$ , а более слабые полосы, расположенные в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, связаны с переходом  ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ . Дуглас проанализировал вращательную структуру полос 0—1, 0—2 и 0—3 системы  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$  и определил вращательные постоянные и постоянные спин-орбитального взаимодействия в обоих состояниях  ${}^3\Pi$  и колебательные постоянные в нижнем состоянии  ${}^3\Pi_u$ . Дуглас провел также анализ структуры полос системы  ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ , однако вследствие того, что изотопическая структура кантов не наблюдалась, однозначная нумерация полос этой системы оказалась невозможной.

Поскольку спектр поглощения молекулы  $\text{Si}_2$  не наблюдался, а экспериментальные данные о спектре испускания весьма немногочисленны, вопрос о типе основного электронного состояния и относительном расположении возбужденных электронных состояний молекулы  $\text{Si}_2$  до настоящего времени остается неясным. Единственным источником информации в данном случае может быть, очевидно, сравнение с энергетическими состояниями молекулы  $\text{C}_2$ . Дуглас [1371] на основании аналогии конфигураций электронных оболочек  $\text{C}_2$  и  $\text{Si}_2$  предположил, что основным электронным состоянием  $\text{Si}_2$  является состояние  ${}^3\Sigma_g^-$  (нижнее состояние наблюдаемой в спектре  $\text{Si}_2$  системы  ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ ). При этом Дуглас исходил из существовавшего в то время неправильного представления о типе основного состояния  $\text{C}_2$  и предположения, что при изменении главного квантового числа валентных электронов при переходе от  $\text{C}_2$  к  $\text{Si}_2$  тип основного состояния изменяется от  ${}^3\Pi$  к  ${}^3\Sigma$ .

Позднее Дуглас и Рао [1379], анализируя возможные конфигурации электронных оболочек  $\text{P}_2$  и  $\text{N}_2$  в их основных состояниях, высказали предположение, что основным состоянием молекулы  $\text{Si}_2$ , возможно, является синглетное состояние типа  ${}^1\Sigma_g^+$ . Поскольку последние исследования спектра  $\text{C}_2$ , выполненные в 1960 г., показали, что основным электронным состоянием  $\text{C}_2$  является состояние  ${}^1\Sigma_g^+$  (см. стр. 442), это предположение представляется весьма вероятным и принимается в настоящем Справочнике. На основании аналогии с  $\text{C}_2$  в Справочнике принимается, что первые возбужденные состояния  $\text{Si}_2$  — состояния  $a^3\Pi_u$  и  $b^3\Sigma_g^-$  (соответственно нижние состояния наблюдаемых в спектре  $\text{Si}_2$  систем полос  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$  и  ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ ). Энергии этих состояний оценены равными  $800 \pm 200$  и  $8000 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

Молекулярные постоянные ( $\omega_e$ ,  $B_e$  и  $r_e$ )  $\text{Si}_2$  в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$ , приведенные в табл. 198 и принятые в Справочнике, оценены на основании сравнения соответствующих постоянных  $\text{C}_2$  в состояниях  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi_u$  и  $b^3\Sigma_g^-$  с постоянными  $\text{Si}_2$  в состояниях  $a^3\Pi_u$  и  $b^3\Sigma_g^-$ . Оцененные таким образом молекулярные постоянные могут содержать значительные погрешности (равные соответственно  $\pm 60$ ,  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$  и  $\pm 0,1 \text{ Å}$ ).

Приведенные в табл. 198 молекулярные постоянные  $\text{Si}_2$  в состояниях  ${}^3\Pi$  и  ${}^3\Sigma$ , наблюдаемых экспериментально, приняты в Справочнике по данным Дугласа [1371].

Следует отметить, что по аналогии с  $\text{C}_2$  можно ожидать существования в схеме энергетических состояний  $\text{Si}_2$  состояний типа  $A^1\Pi_u$  и  $c^3\Sigma_u^+$  с энергиями возбуждения, не превосходящими  $20\,000$  —  $25\,000 \text{ см}^{-1}$ .

Принятые значения молекулярных постоянных Si<sub>2</sub>, SiO, SiH, SiF, SiCl, SiN и SiC

| Молекула        | Состояние       | $T_e$                 | $\omega_e$          | $\omega_e x_e$      | $B_e$               | $\alpha_1$           | $D_0 \cdot 10^6$   | $r_e$              |
|-----------------|-----------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
|                 |                 | $\text{см}^{-1}$      |                     |                     |                     |                      |                    |                    |
| Si <sub>2</sub> | $X^1\Sigma_g^a$ | 0                     | 630 <sup>б</sup>    | —                   | 0,29 <sup>б</sup>   | —                    | —                  | 2,04 <sup>б</sup>  |
|                 | $a^3\Pi_u^b$    | 800 <sup>б</sup>      | 547,94              | 2,47                | 0,2596              | 0,00155              | —                  | 2,155              |
|                 | $b^3\Sigma_g^-$ | 8000 <sup>б</sup>     | 506,72              | 1,97                | 0,2376              | 0,00135              | —                  | 2,252              |
|                 | $^3\Pi_g^r$     | 28859,1               | —                   | —                   | 0,2370              | —                    | —                  | 2,255              |
|                 | $^3\Sigma_u^-$  | 32075,7               | 271,32 <sup>д</sup> | 1,99 <sup>д</sup>   | 0,1699 <sup>е</sup> | 0,00135              | —                  | 2,663 <sup>е</sup> |
| SiO             | $X^1\Sigma$     | 0                     | 1241,44             | 5,92                | 0,7273              | 0,00508              | 1,02               | 1,509              |
|                 | $A^1\Pi^ж$      | 42834,9               | 852,71              | 6,44                | 0,6313              | 0,00695              | 1,43               | 1,620              |
| SiH             | $X^2\Pi_r$      | 0 <sup>з</sup>        | 2042,47             | 35,67               | 7,498               | 0,214                | 395                | 1,521              |
|                 | $A^2\Delta_r$   | 24393,15 <sup>д</sup> | 1858,13             | 98,73               | 7,470               | 0,347 <sup>к</sup>   | 523                | 1,523              |
| SiF             | $X^2\Pi_r$      | 0 <sup>л</sup>        | 857,6               | 4,67                | 0,5817 <sup>м</sup> | 0,00566 <sup>м</sup> | 1,08               | 1,600              |
|                 | $A^2\Sigma$     | 22858,4               | 718,58              | 10,167 <sup>н</sup> | 0,57839             | 0,00941 <sup>о</sup> | 1,57               | 1,6049             |
|                 | $B^2\Sigma$     | 34561,5               | 1011,23             | 4,825               | 0,62707             | 0,00462              | —                  | 1,5414             |
|                 | $C^2\Sigma$     | 39438,4               | 891,5               | 5,8                 | 0,6043              | 0,0067               | —                  | 1,57               |
|                 | $C'^2\Pi$       | 41964,9               | 1031,8              | 4,45                | 0,6376              | 0,0039               | —                  | —                  |
|                 | $D^2\Sigma$     | 47418,6               | 1003,2              | 5,64                | 0,625               | 0,0055               | —                  | 1,54               |
| SiCl            | $X^2\Pi_r$      | 0 <sup>п</sup>        | 535,4               | 2,20                | 0,2558 <sup>р</sup> | 0,0016               | 0,234 <sup>с</sup> | 2,07 <sup>ф</sup>  |
|                 | $B^2\Sigma^r$   | 34102,7               | 701,5               | 1,40 <sup>у</sup>   | 0,2790              | 0,00150              | 0,175              | —                  |
|                 | $C^2\Delta$     | 41165,4               | 674,3               | 2,20                | —                   | —                    | —                  | —                  |
|                 | $D^2\Sigma$     | 44941,5               | 663                 | —                   | —                   | —                    | —                  | —                  |
| SiN             | $X^2\Sigma$     | 0                     | 1151,68             | 6,56                | 0,7310              | 0,00567              | 1,183              | 1,571              |
|                 | $A^2\Pi$        | 8000                  | 1032,3              | 6,4                 | —                   | —                    | —                  | —                  |
|                 | $B^2\Sigma$     | 24299,4               | 1031,01             | 16,743 <sup>ф</sup> | 0,743               | 0,01037              | 1,439              | 1,579              |
|                 | $C^2\Pi$        | 34493                 | 697,3               | 3,3                 | —                   | —                    | —                  | —                  |
| SiC             | $X^1\Sigma^a$   | 0                     | 1000 <sup>б</sup>   | —                   | 0,65 <sup>б</sup>   | —                    | —                  | 1,75 <sup>б</sup>  |
|                 | $a^3\Pi^б$      | 700 <sup>б</sup>      | —                   | —                   | —                   | —                    | —                  | —                  |
|                 | $b^3\Sigma^б$   | 7000 <sup>б</sup>     | —                   | —                   | —                   | —                    | —                  | —                  |

<sup>а</sup> Принято по аналогии с C<sub>2</sub>. <sup>б</sup> Оценка. <sup>в</sup>  $A = -71,6 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup> Возможно существование состояний  $A^1\Pi$  и  $c^3\Sigma$  с энергией возбуждения, меньшей 20 000  $\text{см}^{-1}$ .

<sup>д</sup> Значения постоянных получены в предположении, что наиболее низкий наблюдавшийся колебательный уровень соответствует  $v' = 0$ .

<sup>е</sup> Приведены значения  $B_0$  и  $r_0$ .

<sup>ж</sup> По аналогии с CO можно ожидать, что у молекулы SiO имеется состояние  $a^3\Pi$  с энергией 36 000  $\text{см}^{-1}$  (оценка по соотношению (1.31)) и еще два триплетных состояния с энергией возбуждения, меньшей  $T_e$  ( $A^1\Pi$ ). Из анализа возмущений известны еще три возбужденных синглетных состояния и одно триплетное состояние с энергией возбуждения, меньшей 45 000  $\text{см}^{-1}$  (см. стр. 665).

**SiO.** Основным электронным состоянием молекулы SiO является состояние  $^1\Sigma^+$ . Экспериментально наблюдаемое первое возбужденное электронное состояние  $A^1\Pi$  имеет энергию возбуждения  $T_e = 42834,9 \text{ см}^{-1}$ . До недавнего времени были известны лишь эти два электронных состояния молекулы SiO (см. [2020, 649]).

На основании анализа возмущений колебательных уровней состояния  $A^1\Pi$  Лагерквист и Улер [2535] пришли к выводу о существовании еще четырех возбужденных электронных состояний SiO с энергиями возбуждения порядка  $43\ 000 - 44\ 000 \text{ см}^{-1}$ . Приближенные оценки энергий возбуждения и постоянных SiO в этих состояниях, данные авторами работы [2535], не надежны и нуждаются в проверке и уточнении. Ввиду этого, а также вследствие высоких энергий возбуждения, эти состояния SiO в настоящем Справочнике не рассматриваются. Еще четыре возбужденных электронных состояния молекулы SiO с энергиями возбуждения, превосходящими  $52\ 500 \text{ см}^{-1}$ , были обнаружены Барроу и Роулинсоном [3539, 660, 662] при исследовании спектра поглощения окиси кремния в области вакуумного ультрафиолета. Эти состояния также не рассматриваются в настоящем Справочнике.

Наиболее детально изучена система полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , наблюдавшаяся как в спектре испускания SiO [2247, 3581, 3693, 642, 2525, 2535], так и в спектре поглощения [3539, 660, 662]. В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] рекомендованы значения молекулярных постоянных SiO в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , определенные Сапером [3581] в результате анализа вращательной структуры полос  $0-1, 0-2, 0-3, 0-4$  и  $1-4$  системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ . В последующих исследованиях [2529, 2535, 3539, 660, 662] значения молекулярных постоянных SiO в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  были несколько уточнены.

Принятые в Справочнике и приведенные в табл. 198 значения молекулярных постоянных SiO в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  определены Лагерквистом и Улер [2535] в результате анализа вращательной структуры девяти полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , полученных на приборе с дисперсией  $0,6 \text{ \AA/мм}$ .

Благодаря сходству структуры валентных электронных оболочек молекул CO, CS и SiO можно ожидать наличия определенной аналогии в типах и энергиях возбуждения нижних электронных состояний этих молекул. В частности, по аналогии с CO и CS можно ожидать, что у молекулы SiO имеются триплетные электронные состояния, нижнее из которых ( $a^3\Pi$ -состояние) должно иметь энергию возбуждения около  $36\ 000 \pm 3000 \text{ см}^{-1}$  [оценка по соотношению (I.31)].

**SiH.** Основным электронным состоянием молекулы SiH является состояние  $^2\Pi_r$ . В спектре SiH наблюдалась лишь одна система полос, расположенная вблизи  $4100 \text{ \AA}$ . Спектр испускания молекулы SiH исследовался в работах [2196, 2979, 3462, 1372]. Спектр поглощения был получен сравнительно недавно Нелсоном и Рамзи [3038б] и Трешем [3988а] при изучении импульсного фотолиза силана, а также SiCl<sub>4</sub> в присутствии водорода.

Полосы SiH, появляющиеся в спектре дуги при введении в нее различных соединений кремния, впервые наблюдал Джексон [2196]. Анализ вращательной структуры полос  $0-0$  и  $1-1$ , полученных на приборе с высокой разрешающей силой, показал, что они связаны с переходом  $A^2\Delta - X^2\Pi$ . В дальнейшем экспериментальные данные Джексона были проанализированы Малликеном и Кристи [3003] и Малликеном [2979], которые показали, что спин-орбитальная связь в состоянии  $X^2\Pi_r$  относится к случаю, промежуточному между случаями Гунда *a* и *b*.

з  $A = 143,35 \text{ см}^{-1}$ .      и  $A = 3,83 \text{ см}^{-1}$ .      к  $\alpha_2 = -0,041 \text{ см}^{-1}$ .      л  $A = 161,92 \text{ см}^{-1}$ .

м Значение  $\alpha_1$  в состоянии  $X^2\Pi$  найдено по разности волновых чисел канта и начала полосы, значение  $B_e$  вычислено по найденному таким образом значению  $\alpha_1$  и величине  $B_0$ .

н  $\omega_e y_e = 0,157 \text{ см}^{-1}$ .      о  $\alpha_2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .      п  $A = 207,9 \text{ см}^{-1}$ .

р Приведено значение  $B_e$  для состояния  $X^2\Pi_{1/2}$ . Для  $X^2\Pi_{3/2}$   $B_e = 0,2564 \text{ см}^{-1}$ .

с Приведено значение  $D_e$  для состояния  $X^2\Pi_{1/2}$ . Для состояния  $X^2\Pi_{3/2}$   $D_e = 0,2355 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

т Возбужденное состояние  $A^2\Sigma$  не наблюдалось в спектре. Энергия возбуждения этого состояния должна быть, по аналогии с SiF, меньше энергии возбуждения состояния  $B^2\Sigma$ . Оценка по соотношению (I.31) дает  $T_e(A^2\Sigma) \sim 18\ 000 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

у Это значение  $\omega_e x_e$  может быть неточным, поскольку сомнительно отнесение полос  $2-0$  и  $3-0$  в системе  $B^2\Sigma - X^2\Pi$ .

ф  $\omega_e y_e = 0,11722 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ вращательной структуры полосы 1—1 SiH и полос 0—0 SiH и SiD проводился также Рочестером [3462]. Полосы были получены в спектре дуги и сфотографированы во втором порядке 21-футовой вогнутой решетки. Результаты анализа, выполненного Рочестером [3462], несколько отличаются от данных, полученных Малликемом [2979] и Джексоном [2196], поскольку в работе последнего вследствие недостаточного разрешения ряд линий с низкими значениями  $J$  был отнесен неверно. В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] рекомендуются значения постоянных SiH, найденные Рочестером [3462]. Поскольку в работах [2196] и [3462] наблюдались только полосы 0—0 и 1—1, значения частот колебаний SiH в состояниях  ${}^2\Pi$  и  ${}^2\Delta$ , приведенные в справочниках [2020] и [649], оценивались по формуле Кратцера и имеют невысокую точность.

Наиболее обстоятельное исследование системы полос  $A^2\Delta$ — $X^2\Pi$  проведено Дугласом [1372], который получил в спектре разряда через SiH<sub>4</sub>, наряду с полосами Si<sub>2</sub>, полосы 0—0, 1—1, 2—2, 1—0 и 2—1 молекулы SiH. Благодаря применению прибора с очень высокой дисперсией (0,35 А/мм) и анализу полос 2—2, 1—0 и 2—1 Дугласу удалось уточнить известные ранее значения вращательных постоянных и определить значения колебательных постоянных молекулы SiH. Найденные Дугласом [1372] значения молекулярных постоянных SiH в состояниях  $X^2\Pi_r$  и  $A^2\Delta$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 198.

Молекула SiH является аналогом молекулы метана (CH). Обе молекулы имеют основное электронное состояние  ${}^2\Pi$ , и первое возбужденное состояние типа  ${}^2\Delta$ , причем энергии состояний  $A^2\Delta$  у обеих молекул близки по величине (см. табл. 176 и 198). У молекулы CH известны еще два состояния,  $B^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma$ , с энергиями возбуждения около 26 000 и 32 000  $см^{-1}$  соответственно. Можно предполагать, что молекула SiH также должна иметь аналогичные состояния с близкими энергиями возбуждения.

SiF. Основным электронным состоянием молекулы SiF является состояние  $X^2\Pi_r$ . Для этой молекулы экспериментально установлено существование шести дублетных возбужденных состояний с энергиями возбуждения, не превосходящими 50 000  $см^{-1}$  (см. табл. 198), и четырех возбужденных электронных состояний с большими энергиями возбуждения [2257], которые не рассматриваются в настоящем Справочнике.

В спектре испускания SiF [3299, 2265, 1394, 2257, 647, 601, 582, 1518] наблюдались системы полос  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$ ,  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$  и  $C^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$  (обозначаемые так же, как  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -системы),  $D^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$ ,  $C'^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ ,  $D'^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma \rightarrow A^2\Sigma^+$ ,  $C'^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ ,  $D'^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ ,  $D'^2\Pi \rightarrow B^2\Sigma$  и четыре малоизученные системы ( $E \rightarrow X$ ,  $G \rightarrow X$ ,  $H \rightarrow X$  и  $F \rightarrow X$ ), расположенные в вакуумном ультрафиолете. Спектр поглощения молекулы SiF не исследовался.

Молекулярные постоянные SiF в основном электронном состоянии  $X^2\Pi_r$ , определялись рядом авторов на основании исследования колебательной и вращательной структуры полос систем  $A^2\Sigma$  —  $X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma$  —  $X^2\Pi$  и  $C^2\Sigma$  —  $X^2\Pi$ . Впервые Асунди и Самюэл [582] на основании анализа колебательной структуры этих систем показали, что они имеют общее нижнее состояние  ${}^2\Pi$ , являющееся основным электронным состоянием молекулы SiF. Основные результаты исследования Асунди и Самуэля были подтверждены Истером [1518], получившим  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -полосы SiF на приборе с дисперсией в 0,78 и 0,58 А/мм. Помимо анализа колебательной структуры  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -полос (по кантам), Истер исследовал вращательную структуру 0—0 полос  $\alpha$ - и  $\beta$ -систем и показал, что в состоянии  $X^2\Pi$  спин-орбитальная связь в молекуле SiF имеет характер, промежуточный между случаями Гунда  $a$  и  $b$ . В дальнейшем это было подтверждено Джонсом и Барроу [2257], которые выполнили тщательный анализ вращательной структуры полосы 0—0  $\alpha$ -системы, снятой в четвертом порядке 21-футовой вогнутой решетки. Рекомендованные в работе [2257] значения молекулярных постоянных SiF в состоянии  $X^2\Pi$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 198. В книге Герцберга [2020] и справочнике [649] были рекомендованы весьма близкие значения, полученные Истером [1518].

В старых исследованиях [2265, 601, 582, 1518] верхнее состояние  $\alpha$ -системы SiF рассматривалось как состояние  $A^2\Pi$  (см. также [2020, 649]). Однако в результате анализа вращательной структуры полос системы  $B \rightarrow A$  и 0—0 полосы  $\alpha$ -системы Джонс и Барроу [2257] показали, что первое возбужденное электронное состояние SiF является состоянием  ${}^2\Sigma$ .

Найденные в работе [2257] молекулярные постоянные SiF в состоянии  $A^2\Sigma$  приняты в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 198.

Молекулярные постоянные SiF в более высоких электронных состояниях ( $B^2\Sigma$ ,  $C^2\Sigma$ ,  $D^2\Sigma$ ,  $C^2\Pi$  и  $D^2\Pi$ ), принятые в Справочнике и приведенные в табл. 198, были найдены Джонсом и Барроу с сотрудниками [2257, 647] в результате анализа структуры систем  $B^2\Sigma - X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma - A^2\Sigma$ ,  $C^2\Sigma - X^2\Pi$ ,  $D^2\Sigma - X^2\Pi$  и  $D^2\Pi - A^2\Sigma$ .

**SiCl.** Основным электронным состоянием SiCl является состояние  $X^2\Pi_r$ . Для SiCl экспериментально установлено существование трех возбужденных электронных состояний:  $B^2\Sigma$ ,  $C^2\Delta$  и  $D^2\Sigma$ . На основании сравнения с известными электронными состояниями SiF (см. табл. 198) можно предполагать, что у молекулы SiCl должен существовать еще ряд стабильных состояний с энергиями возбуждения, меньшими  $50\,000\text{ см}^{-1}$ . Среди них наиболее существенно с точки зрения расчета термодинамических функций SiCl не наблюдавшееся экспериментально первое возбужденное электронное состояние типа  $A^2\Sigma$ . Расчет по соотношению (I.31) позволяет оценить энергию возбуждения  $A^2\Sigma$ -состояния равной примерно  $18000 \pm \pm 2000\text{ см}^{-1}$ .

В спектре испускания SiCl при возбуждении в разряде через пары  $\text{SiCl}_4$  наблюдались три системы полос:  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$ ,  $C^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r$  и  $D^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$  [1264, 2245, 2247, 2253, 325]. В спектре поглощения наблюдались только полосы системы  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  [645, 3988a, 4258a].

Впервые анализ колебательной структуры системы полос  $B^2\Sigma - X^2\Pi$ , наиболее интенсивной в спектре SiCl, выполнил Датта [1264]. Позже результаты, полученные Датта, были подтверждены Джевансом [2253], который промерил положения кантов 12 полос систем  $B^2\Sigma - X^2\Pi$ ,  $C^2\Delta - X^2\Pi$  и шести полос системы  $D^2\Sigma - X^2\Pi$ . Найденные в работе [2253] значения колебательных постоянных SiCl в состояниях  $X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma$ ,  $C^2\Delta$  и  $D^2\Sigma$  принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 198. Эти же значения постоянных рекомендуются в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649].

Вращательные постоянные молекулы SiCl до самого последнего времени оставались неизвестными, так как не удавалось получить полосы SiCl с разрешенной вращательной структурой. Лишь в 1960 г. была опубликована работа Овчаренко, Туницкого и Якутина [325], авторы которой провели анализ тонкой структуры полос 1—0, 0—0 и 0—1 системы  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ . Полосы были сфотографированы в третьем порядке спектра на спектрографе ДФС-3 с дисперсией  $0,57\text{ \AA/мм}$ . Найденные в работе [325] вращательные постоянные SiCl в состояниях  $X^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$  принимаются в настоящем Справочнике и приведены в табл. 198.

Следует отметить, что оцененное в первом издании Справочника значение вращательной постоянной SiCl в основном состоянии удовлетворительно согласуется с величиной, найденной в работе [325].

**SiN.** Основным электронным состоянием молекулы SiN, так же как и молекулы CN, является состояние  $^2\Sigma^+$ . Для SiN экспериментально установлено существование трех возбужденных электронных состояний:  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  и  $C^2\Pi$ .

В спектре SiN наблюдались две системы полос:  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  и  $C^2\Pi - A^2\Pi$ , расположенные в областях  $\lambda\lambda 3800-5200$  и  $3200-5600\text{ \AA}$  соответственно. Система полос  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  неоднократно исследовалась в испускании [2245, 2234, 2713, 2714, 2715, 2973] и была получена в поглощении Трешем [3988a] при изучении импульсного фотолиза смеси  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{N}_2$ . Менее интенсивная система полос  $C^2\Pi - A^2\Pi$  исследовалась в испускании Маллиkenом [2973].

Наиболее тщательное исследование системы полос  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  было выполнено Дженкинсом и Ласло [2234]. Эти авторы сфотографировали полосы секвенций  $\Delta v = 0$  ( $v', v'' \leq 5$ ) и  $\Delta v = 1$  ( $v' = 3, 4, 5, 6$  и  $v'' = 2, 3, 4, 5$ ) во втором порядке спектрографа с вогнутой решеткой (дисперсия  $0,96\text{ \AA/мм}$ ). В результате анализа колебательной и вращательной структуры системы полос  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  Дженкинс и Ласло определили значения молекулярных постоянных SiN в состояниях  $X^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+$ , приведенные в табл. 198.

Анализ колебательной структуры системы  $C^2\Pi - A^2\Pi$  выполнен Маллиkenом [2973] по кантам полос. Полученные им значения колебательных постоянных молекулы SiN в состояниях  $A-\Pi$  и  $C^2\Pi$  приведены в табл. 198. Энергия возбуждения состояния  $A^2\Pi$  неизвестна, так как переход  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  в спектре SiN не наблюдался. Ввиду близости энергий возбужде-

ния состояний  $B^2\Sigma$  молекул CN и SiN (см. табл. 188 и 198) можно предполагать, что энергии возбуждения состояний  $A^2\Pi$  этих молекул должны иметь близкие значения. В связи с этим энергия возбуждения состояния  $A^2\Pi$  может быть оценена равной  $8000 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ . К такой же величине приводит оценка по соотношению (I.31). На основании этой величины и значения  $\nu_{00} = 26\,493 \text{ см}^{-1}$  для системы  $C^2\Pi - A^2\Pi$  энергия возбуждения состояния  $C^2\Pi$  принимается равной  $34\,493 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

**SiC.** Существование молекулы SiC доказано масс-спектрометрическими исследованиями Дроварта и др. [1406], однако спектр этой молекулы экспериментально не наблюдался. Поэтому молекулярные постоянные SiC, необходимые для расчета термодинамических функций, могут быть оценены лишь приближенно на основании известных постоянных молекул  $C_2$  и  $Si_2$ , являющихся ближайшими аналогами молекулы SiC, а также на основании сравнения силовых постоянных связей C—C и Si—C в молекулах  $C_2$ , SiC и  $SiC_2$ .

По аналогии с молекулами  $Si_2$  и  $C_2$  в настоящем Справочнике принимается, что основным электронным состоянием молекулы SiC является состояние типа  $X^1\Sigma$ . Можно ожидать, что у молекулы SiC должны существовать стабильные электронные состояния типа  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$  с невысокими энергиями возбуждения, равными приблизительно 700 и 7000  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

Как отмечалось выше, одним из возможных путей оценки частоты колебания молекулы SiC в основном электронном состоянии является сравнение частот колебаний  $C_2$  и  $Si_2$ . Различными авторами [1121, 1122, 2135, 2746, 2925, 4071] предлагались различные соотношения, связывающие частоты колебаний молекул XY с частотами молекул  $X_2$  и  $Y_2$ . В работах Варшни [4071] и Маджумдара и Варшни [2746] на основании сравнения рассчитанных значений частот многих молекул с частотами этих молекул, найденными экспериментально, показано, что наилучшее согласие с экспериментом дает оценка по формулам, предложенным Маджумдара и Варшни [2746] ( $\omega_e^{0,65}(XY) = \frac{1}{2} [\omega_e^{0,65}(XX) + \omega_e^{0,65}(YY)]$ ) и Варшни [4071] ( $\omega_e(XY) = 0,3 \sqrt{\omega_e(XX) \omega_e(YY)} + 0,7 \left[ \frac{\omega_e(XX) + \omega_e(YY)}{2} \right]^1$ ).

Расчет по этим формулам, выполненный по принятым в Справочнике частотам  $C_2$  и  $Si_2$ , приводит к практически совпадающим значениям  $\omega_e(\text{SiC})$ , равным 1185 и 1195  $\text{см}^{-1}$ . Следует отметить, что, поскольку значение  $\omega_e(Si_2)$  в основном состоянии  $X^1\Sigma$  само является приближенным (см. стр. 663), оцененные таким образом значения  $\omega_e(\text{SiC})$  могут содержать значительную погрешность.

Весьма разумен в данном случае также и следующий путь оценки  $\omega_e(\text{SiC})$ . Сравнение силовой постоянной связи C=C в молекуле  $SiC_2$  ( $f_{CC} = 9,71 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ) с силовыми постоянными  $k_e$  молекулы  $C_2$  в различных электронных состояниях показывает, что наиболее близкой к  $f_{CC}(SiC_2)$  является постоянная  $k_e(C_2) = 9,53 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  в состоянии  $a^3\Pi_u$ . Предполагая, что подобное соответствие сохраняется и для связи Si=C в молекулах  $SiC_2$  ( $f_{Si=C} = 2,88 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и SiC, и переходя от состояний  $a^3\Pi_u$  к состояниям  $X^1\Sigma$ , получаем для силовой постоянной SiC значение  $k_e(\text{SiC}) = 3,7 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , которому соответствует  $\omega_e(\text{SiC}) = 870 \text{ см}^{-1}$ . Ввиду приближенности обоих методов оценки в настоящем Справочнике для частоты SiC принимается среднее значение  $\omega_e = 1000 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ . Межатомное расстояние  $r_{Si-C}$  принято равным  $1,75 \pm 0,1 \text{ \AA}$  (полусумма межатомных расстояний  $r_{C-C}$  и  $r_{Si-Si}$  в молекулах  $C_2$  и  $Si_2$ ). Соответствующее этому межатомному расстоянию значение вращательной постоянной приведено в табл. 198.

Ранее молекулярные постоянные SiC были оценены Дровартом, Де-Мария и Инграмом [1406], которые приняли  $k_e = 3,1 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\omega_e = 796 \text{ см}^{-1}$  и  $r_e = 1,9 \text{ \AA}$  (получено для связи Si—C в результате анализа инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния различных кремний-органических соединений). Подобную оценку нельзя рассматривать как правомочную, так как связь Si—C в кремний-органических соединениях

<sup>1</sup> Значения частот  $\omega_e$  для SiC, вычисленные Маджумдара и Варшни [2746] и Варшни [4071], неверны, поскольку авторы работ [2746, 4071] использовали для оценки значение  $\omega_e(Si_2)$ , найденное Дауни и Барроу [1399] (см. стр. 663), и значение  $\omega_e(C_2)$  для состояния  $a^3\Pi_u$  (см. стр. 442).

одинарна, в то время как связь Si—C в молекуле SiC должна быть, как в C<sub>2</sub>, кратной. Мультиплетность основного электронного состояния SiC в работе [1406] принималась по аналогии с Si<sub>2</sub> равной трем.

SiO<sub>2</sub>. В литературе отсутствуют какие-либо сведения об экспериментальных исследованиях спектра и строения молекулы двуокиси кремния. Молекулярные постоянные этого соединения, принятые в Справочнике и приведенные в табл. 199, были оценены Коробовым при подготовке первого издания Справочника. При оценке предполагалось, что молекула SiO<sub>2</sub> по аналогии с молекулой двуокиси углерода имеет линейную симметричную структуру и относится к точечной группе симметрии D<sub>∞h</sub>. Расчет основных частот SiO<sub>2</sub> был выполнен по уравнениям (П4.31) со следующими значениями силовых постоянных и межатомного расстояния:  $f_d = 7,5 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,7 \cdot 10^5$ ,  $f_{\alpha}/d^2 = 0,39 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $r_{\text{Si-O}} = 1,554 \text{ \AA}$ , полученными в результате сопоставления соответствующих постоянных молекул SiO, CO и CO<sub>2</sub>. Вероятная ошибка рассчитанных таким образом основных частот SiO<sub>2</sub> составляет около 10%. Главный момент инерции молекулы SiO<sub>2</sub> вычислен в предположении, что  $r_{\text{Si-O}} = 1,554 \pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Таблица 199

Принятые значения молекулярных постоянных SiO<sub>2</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiF<sub>3</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiC<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>C

| Молекула          | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$  | $\nu_4$ | $I_A I_B I_C$     | $\sigma$ |
|-------------------|---------|---------|----------|---------|-------------------|----------|
|                   |         |         |          |         | $\text{см}^{-1}$  |          |
| SiO <sub>2</sub>  | 940     | 420 (2) | 1240     | —       | 12,8 <sup>a</sup> | 2        |
| SiF <sub>2</sub>  | 937     | 427     | 1000     | —       | 286               | 2        |
| SiCl <sub>2</sub> | 540     | 248     | 610      | —       | 5800              | 2        |
| SiF <sub>3</sub>  | 830     | 430     | 980 (2)  | 390 (2) | 2640              | 3        |
| SiCl <sub>3</sub> | 480     | 240     | 600 (2)  | 200 (2) | 80500             | 3        |
| SiF <sub>4</sub>  | 800     | 268 (2) | 1031 (3) | 391 (3) | 7940              | 12       |
| SiCl <sub>4</sub> | 424     | 150 (2) | 621 (3)  | 221 (3) | 255100            | 12       |
| SiC <sub>2</sub>  | 591     | 430 (2) | 1742     | —       | 14 <sup>a</sup>   | 1        |
| Si <sub>2</sub> C | 430     | 340 (2) | 980      | —       | 28,6 <sup>a</sup> | 2        |

<sup>a</sup> Приведено значение  $I \cdot 10^{39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ .

Структура и основные частоты молекулы SiO<sub>2</sub> были оценены также Шиком [3622a]. Исходя из аналогии с CO<sub>2</sub>, Шик принял, что молекула SiO<sub>2</sub> является линейной, симметричной и принадлежит к точечной группе D<sub>∞h</sub>. Межатомное расстояние  $r_{\text{Si-O}}$  принималось равным 1,54 Å (на основании сравнения значений межатомных расстояний в CO, SiO и CO<sub>2</sub>). При оценке основных частот молекулы SiO<sub>2</sub> Шик сравнил частоты CO<sub>2</sub> и CS<sub>2</sub>, CO и CS и нашел, что отношение  $\nu_{\text{CS}_2}/\nu_{\text{CO}_2}$  изменяется от 0,49 до 0,65, а  $\nu_{\text{CS}}/\nu_{\text{CO}} = 0,59$ . Принимая, что в пределах погрешности в 15% отношение  $\nu_{\text{SiO}_2}/\nu_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{SiO}}/\nu_{\text{CO}} = 0,572$ , Шик вычислил  $\nu_1 = 767$ ,  $\nu_2 = 382$  и  $\nu_3 = 1340 \text{ см}^{-1}$ ; погрешность этих значений по оценке Шика может достигать 15–20%. В пределах указанной погрешности найденные Шиком значения частот согласуются с частотами, принятыми в настоящем Справочнике.

SiF<sub>2</sub>. Структура молекулы SiF<sub>2</sub> экспериментально не изучалась. В настоящем Справочнике принимается, что подобно молекулам CX<sub>2</sub> (где X=F и Cl) молекула SiF<sub>2</sub> является нелинейной, симметричной и принадлежит к точечной группе симметрии C<sub>2v</sub>. Межатомное расстояние  $r_{\text{Si-F}}$  принимается равным  $1,57 \pm 0,05 \text{ \AA}$  (среднее между значениями  $r_{\text{Si-F}}$  в молекулах SiF и SiF<sub>4</sub>) и  $\angle \text{FSiF} = 110 \pm 5^\circ$  (по аналогии с CF<sub>2</sub>).

Молекула симметрии C<sub>2v</sub> должна иметь три основных частоты: симметричного ( $\nu_1$ ) и антисимметричного ( $\nu_3$ ) валентных колебаний связей и деформационного колебания ( $\nu_2$ ).

Впервые спектр  $\text{SiF}_2$  был получен и исследован Джонсом, Центри и Барроу [2259] в 1958 г. Авторы работы [2259] показали, что  $\delta$ -система, наблюдавшаяся ранее Джонсоном и Дженкинсоном [2265] в спектре разряда через пары  $\text{SiF}_4$ , в действительности принадлежит не молекуле  $\text{SiF}$  (как полагали Джонсон и Дженкинсон), а молекуле  $\text{SiF}_2$ . Анализ колебательной структуры этих полос, расположенных в области  $2200\text{--}2500 \text{ \AA}^{-1}$ , позволил Джонсу, Центри и Барроу найти две частоты,  $937$  и  $427 \text{ см}^{-1}$ , которые по аналогии с  $\text{CF}_2$  были отнесены соответственно к колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$  симметричной нелинейной молекулы  $\text{SiF}_2$ . Эта интерпретация спектра  $\text{SiF}_2$  подтверждалась в работе [2259] согласием наблюдаемых частот с частотами, рассчитанными по уравнениям (П4.28) с силовыми постоянными  $\text{SiF}_2$ , равными (в  $10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ):  $f_d = 6,173$ ,  $f_{dd} = 0,330$ ,  $f_{d\alpha} = 0,0897$  и двумя значениями постоянной  $f_\alpha/d^2$ , равными  $0,535$  и  $0,669$  ( $\nu_1 = 927$ ,  $\nu_2 = 390$  и  $\nu_1 = 931$ ,  $\nu_2 = 425 \text{ см}^{-1}$ )<sup>2</sup>. Принятым в работе [2259] силовым постоянным  $\text{SiF}_2$  соответствует значение  $\nu_3 = 1000 \text{ см}^{-1}$ . Расчет частоты антисимметричного колебания  $\nu_3$  по уравнениям (П4.30) и силовым постоянным, вычисленным на основании найденных экспериментально значений  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , приводит к  $\nu_3 = 1050 \text{ см}^{-1}$ .

Ранее приближенный расчет частот нормальных колебаний  $\text{SiF}_2$  был выполнен Татевским и Тюлиным [56]. Необходимые для расчета силовые постоянные  $\text{SiF}_2$  ( $f_d = 9,1 \cdot 10^6$ ,  $f_\alpha = 2,75 \cdot 10^6$ ,  $f_{dd} = 0,50 \cdot 10^6$  и  $f_{d\alpha} = 0,80 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ) были оценены авторами работы [56] в результате сопоставления силовых постоянных  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{CF}_2$  и  $\text{CCl}_2$  в предположении, что справедливы соотношения

$$\frac{f_d(\text{CF}_2)}{f_d(\text{CCl}_2)} = \frac{f_d(\text{SiF}_2)}{f_d(\text{SiCl}_2)}; \quad \frac{f_\alpha(\text{CF}_2)}{f_\alpha(\text{CCl}_2)} = \frac{f_\alpha(\text{SiF}_2)}{f_\alpha(\text{SiCl}_2)} \text{ и т. д.}$$

В результате расчета были получены значения:  $\nu_1 = 870$ ,  $\nu_2 = 500$ ,  $\nu_3 = 970 \text{ см}^{-1}$ ; значения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в пределах  $10\text{--}15\%$  согласуются с найденными экспериментально.

В настоящем Справочнике для частот симметричного валентного и деформационного колебаний  $\text{SiF}_2$  принимаются значения, найденные в работе [2259] в результате исследования электронного спектра  $\text{SiF}_2$ . Для частоты антисимметричного колебания принимается значение  $\nu_3 = 1000 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ . Принятые значения частот приведены в табл. 199. В той же таблице приведено значение произведения моментов инерции, соответствующее приведенным выше и принимаемым в Справочнике структурным параметрам  $\text{SiF}_2$ . По аналогии с молекулой  $\text{CF}_2$  в настоящем Справочнике принимается, что основное электронное состояние  $\text{SiF}_2$  является синглетным.

**$\text{SiCl}_2$ .** Структура молекулы  $\text{SiCl}_2$  экспериментально не исследовалась. В настоящем Справочнике принимается, что подобно молекулам  $\text{CF}_2$  и  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$  является нелинейной, симметричной молекулой и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Это предположение находит подтверждение в результатах исследования спектра  $\text{SiCl}_2$  [581]. Структурные параметры  $\text{SiCl}_2$  оценивали Татевский и Тюлин [56], которые приняли, что  $r_{\text{Si-Cl}} = 2,05 \pm 0,05 \text{ \AA}$  (округленное среднее между значениями  $r_{\text{Si-Cl}}$  в  $\text{SiCl}$  и  $\text{SiCl}_4$ ), а  $\angle \text{ClSiCl} = 110 \pm 5^\circ$ . Эти значения принимаются в настоящем Справочнике. Соответствующее им произведение главных моментов инерции  $\text{SiCl}_2$  приведено в табл. 199.

Спектр  $\text{SiCl}_2$  исследовали Асунди, Карим и Самюэл [581], которые при изучении спектра разряда через пары  $\text{SiCl}_4$  обнаружили широкие диффузные полосы с неразрешенной вращательной структурой. Авторы работы [581] отнесли эти полосы к трехатомной молекуле  $\text{SiCl}_2^3$  и на основании анализа колебательной структуры спектра получили для основного электронного состояния  $\text{SiCl}_2$  значения частот симметричного валентного колебания  $\nu_1 = 540 \text{ см}^{-1}$  и деформационного колебания  $\nu_2 = 248 \text{ см}^{-1}$ . Расчет частоты антисимметричного

<sup>1</sup> Полосы были получены в спектре разряда в полном катоду через смесь паров  $\text{SiF}_4$  с гелием.

<sup>2</sup> Силовые постоянные  $\text{SiF}_2$  были оценены Джонсом и др. [2259] на основании известных значений основных частот  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiF}$ .

Рассчитанные в работе [2259] аналогичным образом основные частоты  $\text{CF}_2$  ( $\nu_1 \sim 1178$  и  $\nu_2 \sim 630 \text{ см}^{-1}$ ) удовлетворительно согласуются с частотами, наблюдаемыми экспериментально (см. табл. 189).

<sup>3</sup> Наблюдаемые в работе [581] полосы связаны с двумя системами, обусловленными переходами между двумя возбужденными состояниями, имеющими энергии возбуждения около  $28\ 034$  и  $29\ 952 \text{ см}^{-1}$ , и основным электронным состоянием  $\text{SiCl}_2$ .

колебания  $\nu_3$  по уравнениям (П4.29) на основании силовых постоянных, вычисленных по найденным экспериментально частотам  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , приводит к значению  $\nu_3 = 612 \text{ см}^{-1}$ . Значение частоты  $\nu_3$  вычисляли также Татевский и Тюлин [56] по уравнениям (П4.28). Принимая для  $\text{SiCl}_2$  значения силовых постоянных  $f_d = 4,84 \pm 0,25 \cdot 10^6$  и  $f_{dd} = 0,36 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , оцененные в результате сравнения силовой постоянной в двухатомной молекуле  $\text{SiCl}$  и значений силовых постоянных  $\text{SiCl}_4$ , Татевский и Тюлин получили  $\nu_3 = 610 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ . В настоящем Справочнике для частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  принимаются значения, найденные в работе [581]. Для частоты антисимметричного валентного колебания принимается значение  $\nu_3 = 610 \pm 60 \text{ см}^{-1}$ . Принятые значения частот приведены в табл. 199<sup>1</sup>.

В соответствии с принятой структурой и результатами анализа спектра молекулы  $\text{SiCl}_2$  в настоящем Справочнике принимается, что основное электронное состояние  $\text{SiCl}_2$  является синглетным.

**SiF<sub>3</sub>.** В литературе отсутствуют экспериментальные данные о структуре и спектрах молекулы  $\text{SiF}_3$ . По аналогии с  $\text{CF}_3$  в настоящем Справочнике принимается, что молекула  $\text{SiF}_3$  имеет структуру пирамиды с атомом кремния в вершине и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{3v}$ . В соответствии с рекомендацией Татевского и Тюлина [56] принимается, что межатомное расстояние  $r_{\text{Si-F}} = 1,57 \pm 0,05 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{FSiF} = 110 \pm 10^\circ$ .

Молекула такого типа симметрии должна иметь четыре нормальных колебания, из которых два (с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) — полносимметричных и принадлежат к типу симметрии  $A_1$ , а два (с частотами  $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) — дважды вырожденных и принадлежат к типу симметрии  $E$ .

Татевский и Тюлин [56] оценили основные частоты молекулы  $\text{SiF}_3$ , воспользовавшись некоторыми простыми закономерностями. По основным частотам молекул  $\text{ClCBBr}_3$ ,  $\text{DCBBr}_3$ ,  $\text{HCBBr}_3$  и  $\text{DSiBr}_3$ ,  $\text{HSiBr}_3$  авторы работы [56] экстраполяцией получили основные частоты молекул  $\text{CBBr}_3$  и  $\text{SiBr}_3$ . Принимая найденные таким образом частоты  $\text{CBBr}_3$  и  $\text{SiBr}_3$ , а также частоты  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_3$ , полученные в результате оценки (см. стр. 619 и 672), и строя графики зависимости частот от атома галогена, авторы работы [56] нашли следующие значения частот  $\text{SiF}_3$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 780 \pm 80$ ,  $\nu_2 = 470 \pm 50$ ,  $\nu_3 = 1000 \pm 100$ ,  $\nu_4 = 370 \pm 50$ . Очевидно, что подобная оценка может дать правильный порядок частот только в том случае, если верны оценки частот  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_3$ .

Частоты колебаний  $\text{SiF}_3$  могут быть также вычислены, если принять силовые постоянные  $\text{SiF}_3$  равными соответствующим силовым постоянным  $\text{SiF}_4$ . Расчет по уравнениям (П4.37) с силовыми постоянными  $\text{SiF}_4$ , найденными Волзом и др. [4116], приводит к значениям частот  $\text{SiF}_3$ , равным  $\nu_1 = 880$ ,  $\nu_2 = 460$ ,  $\nu_3 = 950$  и  $\nu_4 = 400 \text{ см}^{-1}$ , а с силовыми постоянными, рекомендуемыми Писториусом [3250], — к значениям  $\nu_1 = 890$ ,  $\nu_2 = 390$ ,  $\nu_3 = 1010$  и  $\nu_4 = 220 \text{ см}^{-1}$ .

Для частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  в Справочнике принимаются значения, средние из величин, найденных в результате трех различных оценок. Погрешность этих значений составляет 10—15%. Значение  $\nu_4 = 220 \text{ см}^{-1}$  (рассчитанное по постоянным  $\text{SiF}_4$ , полученным Писториусом [3250]) резко отличается от значения, рекомендуемого в работе [56], а также от вычисленного по постоянным  $\text{SiF}_4$ , найденным Волзом и др. [4116]. Поэтому в Справочнике принимается значение  $\nu_4 = 390 \text{ см}^{-1}$ , близкое к среднему из значений, полученных в работах [56, 4116]. Погрешность в значении  $\nu_4$  имеет величину порядка  $\pm 100 \text{ см}^{-1}$ .

Принимаемые в настоящем Справочнике значения основных частот  $\text{SiF}_3$  вместе со значением произведения главных моментов инерции этой молекулы, рассчитанным на основании приведенных выше структурных параметров  $\text{SiF}_3$ , приводятся в табл. 199. Поскольку в молекуле  $\text{SiF}_3$  имеется один свободный электрон, в Справочнике принимается, что основное состояние  $\text{SiF}_3$  является дублетным.

<sup>1</sup> С принятыми значениями основных частот  $\text{SiCl}_2$  удовлетворительно (в пределах 10%) согласуются частоты, вычисленные по уравнениям (П4.28) с силовыми постоянными  $\text{SiCl}_2$ , принятыми равными силовым постоянным  $\text{SiCl}_4$ :  $\nu_1 = 490$ ,  $\nu_2 = 235$ ,  $\nu_3 = 670 \text{ см}^{-1}$  (по постоянным  $f_d = 5,5 \cdot 10^6$ ,  $f_{dd} = 0,10 \cdot 10^6$ ,  $f_{\alpha} / d^2 = 0,86 \cdot 10^6$ ,  $f_{d\alpha} = 0,80 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , вычисленным Шнейдером и Плива [3645]) и  $\nu_1 = 544$ ,  $\nu_2 = 220$  и  $\nu_3 = 530 \text{ см}^{-1}$  (по постоянным  $f_d = 2,575 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,399 \cdot 10^5$ ,  $f_{\alpha} / d^2 = 0,296 \cdot 10^5$  и  $f_{d\alpha} = 0,029 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , вычисленным Писториусом [3250]). Удовлетворительное согласие вычисленных значений  $\nu_1$  и  $\nu_2$  с найденными экспериментально подтверждает правильность интерпретации спектра  $\text{SiCl}_2$ , предложенной в работе [581].

**SiCl<sub>3</sub>.** В литературе отсутствуют экспериментальные данные о спектре и структуре SiCl<sub>3</sub>. В соответствии с рекомендацией Гатевского и Тюлина [56] в настоящем Справочнике принимается по аналогии с молекулами CX<sub>3</sub> (где X = F и Cl), что SiCl<sub>3</sub> имеет структуру пирамиды с атомом кремния в вершине и принадлежит к точечной группе симметрии C<sub>3v</sub>. Основные частоты молекулы SiCl<sub>3</sub>:  $\nu_1=455\pm 50$ ,  $\nu_2=225\pm 30$ ,  $\nu_3=670\pm 60$ ,  $\nu_4=165\pm 20$  см<sup>-1</sup>— были оценены Гатевским и Тюлиным [56] на основании экстраполяции в ряду молекул BrSiCl<sub>3</sub>→ClSiCl<sub>3</sub>→FSiCl<sub>3</sub>→DSiCl<sub>3</sub>→HSiCl<sub>3</sub>→SiCl<sub>3</sub> (частоты этих молекул, за исключением FSiCl<sub>3</sub>, известны [236]). Авторы работы [56] специально отмечают, что подобная экстраполяция позволяет получить лишь приближенные значения частот SiCl<sub>3</sub>, так как она учитывает только уменьшение массы одного из атомов в указанных выше молекулах до нуля, но не учитывает изменения распределения валентных электронов при отрыве одного атома хлора от SiCl<sub>4</sub> (или одного атома водорода от HSiCl<sub>3</sub>). И в том и в другом случае, помимо изменения конфигурации электронных оболочек, возможно также изменение угла между связями (см. [4139]).

В работе Венкатесварлу и Сундарама [4087], посвященной расчету силовых постоянных пирамидальных молекул XY<sub>3</sub>, принимается, что частоты SiCl<sub>3</sub> равны частотам соответствующих колебаний молекулы HSiCl<sub>3</sub> ( $\nu_1=489$ ,  $\nu_2=249$ ,  $\nu_3=587$  и  $\nu_4=179$  см<sup>-1</sup>). Экстраполяция частот в ряду молекул, проведенная в работе [56], более закономерна, чем механическое перенесение частот молекулы HSiCl<sub>3</sub> на молекулу SiCl<sub>3</sub>. Следует, правда, отметить, что в пределах точности оценок (10—15%) значения частот SiCl<sub>3</sub>, рекомендуемые в работах [4087, 56], согласуются между собой.

Расчет основных частот SiCl<sub>3</sub> по уравнениям (П4.37) в предположении, что силовые постоянные SiCl<sub>3</sub> равны силовым постоянным SiCl<sub>4</sub>, найденным в работе [3250] ( $f_d=2,757\cdot 10^5$ ,  $f_{dd}=0,399\cdot 10^5$ ,  $f_{d\alpha}=0,23\cdot 10^5$ ,  $f_{\alpha}/d^2=0,296\cdot 10^5$ ,  $f_{\alpha\alpha}=0,07\cdot 10^5$  дин. см<sup>-1</sup>), приводит к значениям  $\nu_1=510$ ,  $\nu_2=244$ ,  $\nu_3=540$  и  $\nu_4=236$  см<sup>-1</sup>. Эти значения в пределах точности расчета (около 10—15%) удовлетворительно согласуются с частотами, рекомендуемыми в работах [56, 4087]. В Справочнике принимаются значения частот, являющиеся округленными средними из найденных в работах [56, 4087] и рассчитанных выше значений, и предполагается, что вероятная ошибка в рекомендуемых величинах не превосходит 15%. Эти значения частот приводятся в табл. 199.

Значение произведения главных моментов инерции молекулы SiCl<sub>3</sub>, приводимое в табл. 199, рассчитано для  $r_{\text{Si-Cl}}=2,05\pm 0,05$  Å (округленное среднее между значениями  $r_{\text{Si-Cl}}$  в SiCl и SiCl<sub>4</sub>) и  $\angle \text{ClSiCl}=110\pm 10^\circ$ .

Поскольку в молекуле SiCl<sub>3</sub> имеется один свободный электрон, основное состояние SiCl<sub>3</sub> должно быть дублетным.

**SiF<sub>4</sub>.** Результаты электронографических исследований [965, 3203, 910, 954] показывают, что молекула SiF<sub>4</sub> имеет тетраэдрическое строение и, подобно молекуле метана, принадлежит к точечной группе симметрии T<sub>d</sub>. Такие молекулы должны иметь четыре основные частоты. Одна из них ( $\nu_1$ ) соответствует полностью симметричному колебанию, одна ( $\nu_2$ )— дважды вырожденному и две ( $\nu_3$  и  $\nu_4$ )— трижды вырожденным колебаниям. Все колебания активны в спектре комбинационного рассеяния и только трижды вырожденные колебания активны в инфракрасном спектре.

Значения основных частот молекулы SiF<sub>4</sub>, рекомендуемые в монографии Герцберга [152] ( $\nu_1=800$ ,  $\nu_2=260$ ,  $\nu_3=1022$ ,  $\nu_4=520$  см<sup>-1</sup>), основаны на результатах исследования инфракрасного спектра газообразного SiF<sub>4</sub>, выполненного Бэйли, Хейлом и Томпсоном [621], и исследования спектра комбинационного рассеяния жидкого SiF<sub>4</sub>, проведенного Йостом, Лассеттром и Гроссом [4364]. В работе [621] было найдено и идентифицировано 11 полос в области 2—19 мк (5000—555 см<sup>-1</sup>). В спектре комбинационного рассеяния [4364] наблюдалась только одна линия с частотой 800 см<sup>-1</sup>. В 1938 г. Йост [4358] сообщил о существовании еще двух частот (268 и 463 см<sup>-1</sup>) в спектре комбинационного рассеяния, полученном Бестом и Трапом<sup>1</sup>.

Позднее Джонс, Керби-Смит, Вольтц и Нильсен [4313, 2293] заново провели детальное исследование спектра комбинационного рассеяния и инфракрасного спектра специально

<sup>1</sup> Работа Беста и Трампа не опубликована.

очищенных образцов  $\text{SiF}_4$ . В спектре комбинационного рассеяния, полученном на призмённом приборе, были найдены четыре линии: 268, 390, 800 и  $1010 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие частотам  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Значение частоты  $\nu_1$  совпадает со значением, найденным в работе [4364], и значение  $\nu_2$ —со значением, приводимым Йостом [4358]. Линии 390 и  $1010 \text{ см}^{-1}$  ранее не наблюдались. Линия с частотой  $463 \text{ см}^{-1}$ , о которой сообщалось Йостом [4358], в спектре, полученном Джонсом и др. [2293], отсутствует и, очевидно, связана с наличием примесей.

Инфракрасный спектр  $\text{SiF}_4$  был исследован в области от 2 до 38  $\mu\text{к}$  ( $5000\text{—}260 \text{ см}^{-1}$ ). Применение прибора с дифракционной решеткой позволило разрешить структуру восьми полос, состоящих из *P*-, *Q*- и *R*-ветвей, и более точно фиксировать положение *Q*-ветвей. Значение частоты  $\nu_4$  практически одинаково в жидкости и газе, в то время как значение  $\nu_3$ , найденное в инфракрасном спектре газа, оказалось на  $21 \text{ см}^{-1}$  больше, чем в жидкости.

В результате анализа полученных данных, а также критического рассмотрения результатов предыдущих работ Джонс с соавторами [2293] смогли уточнить значения основных частот молекулы четырехфтористого кремния. Позже предложенные ими значения были подтверждены в работе Шаца и Хорнига [3609]. В табл. 199 приведены значения частот  $\text{SiF}_4$ , найденные Джонсом и др. [2293]. Там же приведено значение произведения моментов инерции  $\text{SiF}_4$ , вычисленное для  $r_{\text{Si-F}} = 1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$  в соответствии с результатами электронографических исследований [965, 3203, 910, 954].

**$\text{SiCl}_4$ .** Молекула  $\text{SiCl}_4$ , так же как и  $\text{SiF}_4$ , имеет тетраэдрическую структуру и принадлежит к точечной группе симметрии  $T_d$ .

Для молекулы четыреххлористого кремния Грецберг [152] на основании анализа результатов исследования спектров комбинационного рассеяния  $\text{SiCl}_4$ , собранных в книге Кольрауша [2456], рекомендует следующие значения основных частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 424$ ,  $\nu_2 = 150$ ,  $\nu_3 = 608$  и  $\nu_4 = 221$ .

Результаты последующих исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого  $\text{SiCl}_4$ , выполненных Дельволом с соавторами [1304, 1301, 1300, 1308], Губо и Варнеке [1833] и Стоком и Шнейдером [3880], подтвердили значения основных частот  $\text{SiCl}_4$ , рекомендуемые Герцбергом (значения  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$  совпали полностью, а для  $\nu_3$  вместо  $608 \text{ см}^{-1}$  было найдено  $610 \text{ см}^{-1}$  [1833] и  $609 \text{ см}^{-1}$  [3880]).

В 1953 г. Смит [3771] впервые получила инфракрасный спектр газообразного четыреххлористого кремния в области от 2 до 25  $\mu\text{к}$  ( $5000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ ). Спектр исследовался на призмённых спектрометрах; ошибки в измеряемых волновых числах полос не превышали  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Автор работы [3771] наблюдала в спектре только одну очень сильную полосу, связанную с основным колебанием  $\nu_3$ , и ряд комбинационных полос и обертонов, частоты которых удовлетворительно интерпретировались на основании значений основных частот, рекомендуемых Герцбергом [152]. Найденное в работе [3771] значение частоты  $\nu_3 = 621 \text{ см}^{-1}$  несколько превышает значение  $\nu_3$ , полученное при исследовании спектров комбинационного рассеяния жидкого  $\text{SiCl}_4$  [1300, 1301, 1304, 1308]. Это расхождение, очевидно, можно объяснить изменением частоты колебания при переходе из жидкого состояния в газообразное. Аналогичное явление имеет место в спектре  $\text{SiF}_4$  (см. выше).

В табл. 199 приводятся принятые в Справочнике значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$ , рекомендуемые Герцбергом [152] на основании результатов исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого  $\text{SiCl}_4$ , и значение  $\nu_3$ , найденное при изучении инфракрасного спектра газообразного  $\text{SiCl}_4$  [3771]. Можно ожидать, что истинные значения основных частот молекулы  $\text{SiCl}_4$   $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$  будут несколько отличаться от приведенных в табл. 199 величин, поскольку последние найдены при изучении спектра жидкого  $\text{SiCl}_4$ .

Результаты электронографических измерений [954, 2628, 4352] хорошо согласуются между собой и приводят к значению  $r_{\text{Si-Cl}} = 2,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Произведение главных моментов инерции молекулы  $\text{SiCl}_4$ , рассчитанное на основании этого значения  $r_{\text{Si-Cl}}$ , приведено в табл. 199.

**$\text{SiC}_2$ .** Клеман [2433] при исследовании спектра, возбуждаемого в печи Кинга, заполненной кремнием, обнаружил в области  $4600\text{—}6700 \text{ \AA}$  сложный полосатый спектр, который оказался идентичным с зелено-голубыми полосами, наблюдавшимися ранее в спектрах звезд

[2853, 3578a], а также в спектрах различных комет [39096]. Полосы были сфотографированы Клеманом во втором порядке решетки с дисперсией  $1,25 \text{ \AA/мм}$ . Анализ условий появления полос, а также исследование структуры наблюдаемого спектра привели Клемана к выводу, что излучателем полос является линейная несимметричная молекула  $\text{SiC}_2$ . Это предположение подтвердилось аналогией со спектром молекулы  $\text{C}_3$ , который появляется в весьма сходных условиях при возбуждении в печи Кинга, а также в спектрах излучения астрофизических источников.

Линейная несимметричная молекула  $\text{Si} = \text{C} = \text{C}$  относится к точечной группе симметрии  $C_{\infty v}$  и должна иметь три основные частоты: две частоты ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ), связанные с валентными колебаниями связей  $\text{Si} = \text{C}$  и  $\text{C} = \text{C}$ , и одну дважды вырожденную частоту  $\nu_2$ , обусловленную деформационным колебанием.

Предположив, что, подобно  $\text{C}_3$ , молекула  $\text{SiC}_2$  линейна в основном и возбужденном электронном состоянии, Клеман [2433] на основании анализа наблюдаемого электронного спектра рекомендовал следующие значения основных частот  $\text{SiC}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1'' = 591$ ,  $\nu_1' = 456$ ,  $\nu_3'' = 1742$ ,  $\nu_3' = 1461$ . Найденные Клеманом частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  для основного электронного состояния приняты в настоящем Справочнике и приведены в табл. 199. Для оценки частоты дважды вырожденного деформационного колебания принимается, что по аналогии с силовыми постоянными других линейных трехатомных молекул <sup>1</sup> силовая постоянная  $f_\alpha = 0,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ дин} \cdot \text{см} \cdot \text{рад}^{-1}$ . Этой силовой постоянной соответствует частота  $\nu_2 = 430 \pm 80 \text{ см}^{-1}$ .

Межатомные расстояния  $r_{\text{C}=\text{C}}$  и  $r_{\text{Si}=\text{C}}$  принимаются равными соответствующим расстояниям в молекулах  $\text{C}_3$  и  $\text{SiC}$   $1,28 \pm 0,05$  и  $1,75 \pm 0,08 \text{ \AA}$ . Принятым значениям структурных параметров молекулы  $\text{SiC}_2$  соответствует значение момента инерции, приведенное в табл. 199. Мультиплетность основного электронного состояния  $\text{SiC}_2$  принимается по аналогии с  $^1\text{C}_3$  равной единице.

Основную частоту  $\nu_2$  и структурные параметры молекулы  $\text{SiC}_2$  оценивали ранее Дровард, Де-Мария и Инграм [1406], которые приняли  $r_{\text{C}=\text{C}} = 1,3$ , а  $r_{\text{Si}=\text{C}} = 1,9 \text{ \AA}$  (среднее из значений межатомных расстояний  $\text{Si} - \text{C}$  в различных кремний-органических соединениях)<sup>2</sup>. На основании этих значений и величины  $f_\alpha = 0,65 \cdot 10^{-11} \text{ дин} \cdot \text{см} \cdot \text{рад}^{-1}$ , принятой по аналогии с силовыми постоянными деформационных колебаний молекул  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{SCO}$ , авторы работы [1406] вычислили по уравнению (П4.27) значение частоты  $\nu_2 = 465 \text{ см}^{-1}$ .

$\text{Si}_2\text{C}$ . Спектр и структура молекулы  $\text{Si}_2\text{C}$  экспериментально не изучались, хотя существование такой молекулы доказано масс-спектрометрическими исследованиями [1406]. В газообразном состоянии  $\text{Si}_2\text{C}$  может находиться как в виде симметричных молекул  $\text{SiCSi}$ , так и в виде молекул  $\text{Si}_2\text{C}$  с несимметричной структурой. Поскольку связь  $\text{Si} - \text{C}$  более прочная, чем связь между двумя атомами кремния (см. стр. 695), в настоящем Справочнике принимается, что молекула  $\text{Si}_2\text{C}$  является линейной, симметричной и принадлежит к точечной группе  $D_{\infty h}$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{Si}-\text{C}}$  принято равным соответствующему расстоянию в молекуле  $\text{SiC}$  ( $1,75 \pm 0,08 \text{ \AA}$ ). Соответствующее принятым структурным параметрам значение момента инерции  $\text{Si}_2\text{C}$  приведено в табл. 199.

Линейная симметричная молекула  $\text{Si}_2\text{C}$  должна иметь три основные частоты, связанные с симметричными ( $\nu_1$ ) и антисимметричными ( $\nu_3$ ) колебаниями связей  $\text{Si} - \text{C}$  и с дважды вырожденным деформационным колебанием  $\nu_2$ . Расчет основных частот  $\text{Si}_2\text{C}$  по уравнениям (П4.32) в предположении, что силовая постоянная связи  $\text{Si} - \text{C}$  ( $f_d$ ) и деформационная постоянная ( $f_\alpha$ ) равны соответственно  $2,9 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ дин} \cdot \text{см} \cdot \text{рад}^{-1}$  (принято по аналогии с  $\text{SiC}_2$ ), приводит к значениям  $\nu_1 = 420$ ,  $\nu_2 = 335$  и  $\nu_3 = 1000 \text{ см}^{-1}$ . Соответствующий расчет по уравнениям (П4.31) с учетом постоянной взаимодействия связей, которая принимается равной  $0,25 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , дает практически те же значения частот:  $\nu_1 = 440$ ,

<sup>1</sup> Для силовой постоянной деформационного колебания молекулы  $\text{C}_3$  принималось значение  $f_\alpha = 0,47 \cdot 10^{-11} \text{ дин} \cdot \text{см} \cdot \text{рад}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Подобная оценка межатомного расстояния  $\text{Si} = \text{C}$  в  $\text{SiC}_2$  на основании межатомного расстояния  $\text{Si} - \text{C}$  в кремний-органических соединениях, очевидно, незаконна, так как сравнение межатомных расстояний  $\text{C} - \text{C}$  в  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3$  с межатомным расстоянием  $\text{Si} - \text{C}$  в  $\text{SiH}_3\text{CH}_3$  показывает, что  $r_{\text{Si}=\text{C}}$  в  $\text{SiC}_2$  должно быть равно примерно  $1,55 \text{ \AA}$ , а не  $1,9$ .

$\nu_2 = 335$  и  $\nu_3 = 950$   $см^{-1}$ . В настоящем Справочнике принимаются округленные средние значения:  $\nu_1 = 430 \pm 50$ ,  $\nu_2 = 340 \pm 50$  и  $\nu_3 = 980 \pm 100$   $см^{-1}$ . По аналогии с молекулой  $C_3$  мультиплетность основного электронного состояния  $Si_2C$  принята равной единице<sup>1</sup>.

Ранее структурные параметры и основные частоты молекулы  $Si_2C$  оценивали Дроварт, Де-Мария и Инграм [1406]. Авторы работы [1406] принимали по аналогии с  $SiC_2$ , что молекула  $Si_2C$  имеет линейную несимметричную структуру с межатомными расстояниями  $r_{Si-C} = 1,9 \text{ \AA}$  (как в кремний-органических соединениях) и  $r_{Si-Si} = 2,25 \text{ \AA}$  (как в  $Si_2$  в состоянии  $^3\Sigma_g^-$ ). В предположении, что силовая постоянная связи  $f_{Si-Si}$  равна постоянной  $k_e$  в молекуле  $Si_2$  ( $2,1 \cdot 10^5$   $дин \cdot см^{-1}$ ), постоянная связи  $f_{Si-C}$  и деформационная постоянная  $f_\alpha$  равны, как и в  $SiC_2$ ,  $3,1 \cdot 10^5$   $дин \cdot см^{-1}$  и  $0,65 \cdot 10^{-11}$   $дин \cdot см \cdot рад^{-1}$ , в работе [1406] были найдены следующие значения частот (в  $см^{-1}$ ):  $\nu_1 = 446$ ,  $\nu_2 = 265$  и  $\nu_3 = 799$ . Следует отметить, что (см. выше) Дроварт и др. [1406] при оценке межатомного расстояния и силовой постоянной связи  $Si-C$  исходили из аналогии с кремний-органическими соединениями, которая в данном случае, так же как и в случае молекулы  $SiC_2$ , несправедлива.

## § 88. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции кремния и его соединений в состоянии идеального газа, вычисленные по молекулярным постоянным, принятым в предыдущем разделе, для температур от 293,15 до 6000°K приведены в табл. 233—235, 237—247 и 249—251 II тома Справочника. Расчеты были выполнены без учета различия постоянных отдельных изотопных модификаций молекул рассматриваемых газов.

В табл. 386 (II) приводятся значения вириальных коэффициентов и их производных для четырехфтористого кремния; аналогичные данные для других газов, рассматриваемых в этой главе, неизвестны.

$Si$ . Термодинамические функции газообразного одноатомного кремния, приведенные в табл. 233 (II), были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Статистическая сумма по электронным состояниям и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием [уравнения (II.20) и (II.21)] по уровням энергии, приведенным в табл. 197, поступательные составляющие — по уравнениям (II.8) и (II.9) с  $A_\Phi = 2,6595$  и  $A_S = 7,6274$   $кал/г-атом \cdot град$ .

При температурах до 5000°K точность вычисленных значений термодинамических функций определяется только точностью принятых значений физических постоянных и соответствующие погрешности в величинах  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  не превышают 0,003—0,004  $кал/г-атом \cdot град$ . При более высоких температурах становятся заметными погрешности, обусловленные тем, что в расчете не учитывались электронные состояния с энергией возбуждения больше 52 000  $см^{-1}$ , соответствующие значениям главного квантового числа валентного электрона атома  $Si$  от 4 до 11, однако вклад этих состояний в рассматриваемом интервале температур мал и не превышает 0,01  $кал/г-атом \cdot град$  в значении  $S_{6000}^*$ .

Таблицы термодинамических функций одноатомного кремния вычислялись ранее в широком интервале температур Кольским и др. [2462] (до 8000°K) и в Бюро стандартов США [3680] (до 5000°K). Результаты обоих расчетов согласуются с данными табл. 233 (II) в пределах 0,005—0,007  $кал/г-атом \cdot град$ . В книге Сталла и Зинке [3894] приведены термодинамические функции одноатомного кремния, тождественные данным [3680].

Термодинамические функции одноатомного кремния, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, отличаются не более чем на 0,003  $кал/г-атом \cdot град$ .

<sup>1</sup> Расчет основных частот несимметричной молекулы  $Si_2C$  по уравнениям (II.27) в предположении, что  $f_{SiC} = 2,9 \cdot 10^5$   $дин \cdot см^{-1}$  и  $f_\alpha = 0,5 \cdot 10^{-11}$   $дин \cdot см \cdot рад^{-1}$  (как в  $SiC_2$ ), а  $f_{SiSi} = 2,6 \cdot 10^5$   $дин \cdot см^{-1}$  [оценено на основании сравнения силовых постоянных связей  $C-C$  в  $SiC_2$  и  $C_2$  (состояние  $a^3\Pi_u$ ) и связи  $Si-Si$  в молекуле  $Si_2$  (в состоянии  $a^3\Pi$ )], дает  $\nu_1 = 485$ ,  $\nu_2 = 250$ ,  $\nu_3 = 815$   $см^{-1}$ . Значение момента инерции несимметричной молекулы  $Si_2C$ , соответствующее межатомным расстояниям  $r_{SiC} = 1,75$  и  $r_{SiSi} = 2,20 \text{ \AA}$ , равно  $23 \cdot 10^{-39}$   $г \cdot см^2$ .

**Si<sub>2</sub> и SiC.** Термодинамические функции газообразных двухатомного кремния и карбида кремния, приведенные соответственно в табл. 234 (II) и 249 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании постоянных молекул Si<sub>2</sub> и SiC, принятых в табл. 198.

Таблица 200

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных Si<sub>2</sub>, SiO, SiH, SiF, SiCl, SiN, SiC

| Вещество        | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $\frac{f_0 \cdot 10^{10}}{T}$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|-----------------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|----------|---------|
|                 | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | град <sup>-2</sup>            |          |         |
| Si <sub>2</sub> | 906,43   | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | —                             | 5,0846   | 12,0401 |
| SiO             | 1785,8   | 4,7527         | 0,7009               | 0,50                 | 0,959168           | 2,65                       | —                             | 3,9208   | 10,8758 |
| SiH             | 2938,7   | 17,464         | 2,8954               | 8,38                 | 0,094037           | 10,05                      | 1,05                          | -0,5565  | 6,3990  |
| SiF             | 1233,9   | 5,4454         | 0,9778               | 0,96                 | 1,20066            | 8,96                       | —                             | 5,9399   | 12,8954 |
| SiCl            | 768,03   | 4,1027         | 0,6307               | 0,40                 | 2,73957            | 5,01                       | —                             | 8,4725   | 15,4280 |
| SiN             | 1656,7   | 5,696          | 0,7786               | 0,62                 | 0,954681           | 3,10                       | —                             | 5,1489   | 12,1039 |
| SiC             | 1438,8   | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | —                             | 3,8532   | 10,8087 |

В табл. 200 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), а также величины  $\theta$ , вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных обоих веществ. Как отмечалось в § 87, молекулы Si<sub>2</sub> и SiC, по-видимому, должны иметь ряд возбужденных электронных состояний с низкими энергиями. Составляющие электронных состояний  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$  молекулы Si<sub>2</sub> (см. табл. 198) вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных Si<sub>2</sub> в этих состояниях и в основном состоянии  $X^1\Sigma$ .

Молекула SiC также должна иметь возбужденные электронные состояния с низкими энергиями. В расчете термодинамических функций SiC были учтены состояния  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$  этой молекулы. Расчет соответствующих составляющих был выполнен по соотношениям (II.120) и (II.121) на основании энергий возбуждения этих состояний, оцененных в § 87.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций Si<sub>2</sub> и SiC обусловлены отсутствием экспериментальных данных о постоянных этих молекул в основных электронных состояниях (до 0,5 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ ), проведением расчета в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (до 0,2—0,3 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ ) и отсутствием экспериментальных данных об энергии возбуждения состояний  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$  (порядка 0,3 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  для обоих газов).

Общие погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 234 (II) и 249 (II), при  $T=298,15$ ; 3000 и 6000° К без учета погрешностей, обусловленных неопределенностью типа основного состояния, имеют величины порядка 0,4; 0,8 и 1,3 кал/моль·град для обоих газов.

Термодинамические функции Si<sub>2</sub> вычислялись ранее в первом издании настоящего Справочника, а также в работе Инграма с сотрудниками [1406] (значения  $\Phi_T^*$  для четырех температур в области 2000° К). Оба расчета были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. В первом издании принималось, что основным состоянием Si<sub>2</sub> является состояние  $^3\Pi$ , а расчет был выполнен по постоянным, найденным Дауни и Барроу (см. стр. 662). В работе [1406] было принято, что основное состояние является состоянием  $^3\Sigma_g^+$ , а постоянные были приняты по работе Дугласа [1371]. Расхождения между данными, приведенными в табл. 234 (II) и в первом издании Справочника, достигают 0,3 и 0,9 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  соответственно; аналогичные расхождения с результатами расчетов Инграма с сотрудниками составляют 0,01—0,12 кал/моль·град в значении  $\Phi_{2000}^*$ .

Таблица термодинамических функций SiC публикуется впервые. Значения  $\Phi_T^*$  для температур 2000—2200° К вычислялись в работе [1406]; расчет был выполнен по оцененным зна-

чениям молекулярных постоянных, принимая, что основное состояние является состоянием  ${}^3\Sigma_g^+$ . Расхождение между значением  $\Phi_{2000}^*$ , полученным в этой работе, и приведенным в табл. 249 (II) составляет  $0,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

**SiO** и **SiN**. Термодинамические функции газообразных одноокси и нитрида кремния, приведенные в табл. 235 (II) и 247 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) на основании молекулярных постоянных, принятых в § 87 (см. табл. 198). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях были вычислены по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней молекул обоих газов. В табл. 200 приведены значения величин  $\theta$  и  $x$ , постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162) и коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленных по молекулярным постоянным SiO и SiN. Поскольку молекула SiN имеет основное состояние  ${}^2\Sigma$ , в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для этого газа включены слагаемые  $R \ln 2$ . Составляющие возбужденных электронных состояний молекул рассматриваемых газов ( $A^1\Pi$  для SiO,  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$  для SiN) вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных этих молекул в возбужденных и основных состояниях. В случае SiN применение более точной методики для вычисления составляющих состояния  $A^2\Pi$ , имеющего низкую энергию возбуждения, невозможно из-за отсутствия данных о величине энергии возбуждения (см. стр. 667). Триплетные состояния SiO не учитывались в расчетах, так как их энергии возбуждения велики, а вклады в значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  достаточно малы.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций одноокси и моонитрида кремния обусловлены отсутствием экспериментальных данных о нижних возбужденных электронных состояниях их молекул ( $A^2\Pi$  у SiN, триплетные состояния у SiO). Для SiN они имеют величины порядка  $0,05$  и  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно, для SiO не превышают  $0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ . Погрешности, связанные с отсутствием экспериментальных данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основных электронных состояний SiO и SiN, должны быть меньше этих величин; погрешности из-за пренебрежения поправками, учитывающими необходимость ограничения числа вращательных состояний, несущественны в рассматриваемом интервале температур благодаря высоким энергиям диссоциации обеих молекул.

Общие погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  при  $298,15$ ;  $3000$  и  $6000^\circ \text{K}$  имеют величины порядка  $0,01$ ;  $0,02$  и  $0,05 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  для одноокси кремния и  $0,02$ ;  $0,03$  и  $0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  для моонитрида кремния.

Термодинамические функции SiO вычислялись в работах Бруэра и Эдуардса [920] ( $T \ll 2000^\circ \text{K}$ ) в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор и Шика [3622a] (четыре температуры в интервале  $298,15$ — $3000^\circ \text{K}$ ) с введением поправок по методу Майера и Гепперт-Майер. Результаты расчетов, выполненных в этих работах, согласуются с данными табл. 235 (II) в пределах  $0,08 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $0,09 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $S_T^\circ$ . Имеющиеся расхождения обусловлены главным образом различием в методах расчета.

Термодинамические функции SiO, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны; термодинамические функции SiN отличаются в значениях  $\Phi_T^*$  на величины до  $0,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , а в значениях  $S_T^\circ$  — до  $1,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  из-за того, что в первом издании составляющие состояния  $A^2\Pi$  SiN не учитывались в расчетах.

Другие расчеты термодинамических функций SiN в литературе неизвестны.

**SiH**. Термодинамические функции моногидрида кремния, приведенные в табл. 238 (II), были вычислены на основании постоянных, принятых выше (см. стр. 665), по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней энергии основного электронного состояния SiH. Основное электронное состояние SiH является состоянием  ${}^2\Pi$ , с характером связи, приближающимся к

случаю Гунда  $a$  ( $A/B \sim 20$ ). Поэтому значения  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.161) и (II.162) были вычислены по соотношениям (II.151) и (II.152)<sup>1</sup>. Составляющие возбужденного состояния  $A^2\Delta$  молекулы SiH были вычислены по уравнениям (II.126) и (II.127), т. е. с учетом различия постоянных SiH в этом и основном электронных состояниях. В табл. 200 приведены величины  $\theta$  и  $\chi$ , постоянные  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), а также коэффициенты в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным SiH.

Основные погрешности вычисленных термодинамических функций SiH обусловлены недостаточной точностью известных колебательных постоянных, отсутствием данных о ряде возбужденных состояний SiH, а также пренебрежением в расчете поправками, учитывающими необходимость ограничения числа вращательных уровней основного электронного состояния этой молекулы. Общая погрешность значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  приведенных в табл. 238 (II), оценивается в 0,02; 0,05 и 0,2 *кал/моль·град*. Термодинамические функции моногидрида кремния, приведенные в табл. 238 (II), существенно отличаются от данных первого издания настоящего Справочника. Эти расхождения (до 0,5 *кал/моль·град* в  $\Phi_T^*$  и до 0,8 *кал/моль·град* в  $S_T^\circ$ ) обусловлены уточнением молекулярных постоянных SiH и применением более точного метода расчета.

Другие расчеты термодинамических функций SiH в литературе неизвестны.

**SiF и SiCl.** Термодинамические функции однофтористого и однохлористого кремния, приведенные в табл. 239 (II) и 243 (II), были вычислены на основании молекулярных постоянных, принятых в §87 (см. табл. 198), по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней энергии основных электронных состояний молекул обоих газов. Основные электронные состояния молекул SiF и SiCl являются состояниями типа  $^2\Pi_r$  с характером связи, соответствующим случаю Гунда  $a$  ( $A/B \gg 1$ ), поэтому значения  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.161) и (II.162) были вычислены по соотношениям (II.151) и (II.152). В табл. 200 приведены значения величин  $\theta$  и  $\chi$ , постоянных  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162) и коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным SiF и SiCl.

Молекулы SiF и SiCl имеют ряд возбужденных состояний (см. предыдущий раздел). Составляющие состояния  $A^2\Sigma$  молекулы SiF вычислялись по уравнениям (II.126) и (II.127), составляющие состояний  $B^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma$  молекулы SiF и состояний  $B^2\Sigma$ ,  $C^2\Delta$ ,  $D^2\Sigma$  молекулы SiCl — по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных молекул в возбужденных и основных электронных состояниях.

Основные погрешности термодинамических функций рассматриваемых газов обусловлены отсутствием данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основных электронных состояний их молекул и пренебрежением в расчетах поправками, позволяющими ограничить число вращательных уровней основных электронных состояний. Однако благодаря относительно высоким энергиям диссоциации SiF и SiCl эти погрешности невелики. В значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000°K они оцениваются в 0,02; 0,05 и 0,2 *кал/моль·град*. Расхождения между значениями термодинамических функций рассматриваемых газов, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены уточнениями молекулярных постоянных обоих газов, а также изменением метода расчета термодинамических функций SiCl. Они не превышают 0,02 и 0,04 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  для SiF и достигают 0,2 и 0,5 *кал/моль·град* в значениях этих функций для SiCl.

Другие расчеты термодинамических функций SiCl в литературе неизвестны. Значения  $\Phi_T^*$  однофтористого кремния для ряда температур от 298,15 до 5000°K приведены Маргрейвом

<sup>1</sup> Расчет по уравнениям (II.149), (II.150), соответствующим связи, промежуточной между случаями Гунда  $a$  и  $b$ , приводит к величинам, совпадающим в пределах точности расчета с данными табл. 238 (II).

в книге [2775] без указания на работу, где был выполнен расчет. Эти данные (за исключением  $T = 500^\circ\text{K}$ ) согласуются с приведенными в табл. 239 (II) настоящего Справочника в пределах  $0,07 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

$\text{SiO}_2$ . Термодинамические функции газообразной двуокиси кремния, приведенные в табл. 237 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных. принятых

Таблица 201

Значения  $\theta_n$ ,  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  для расчета термодинамических функций газообразных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiC}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$

| Вещество              | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $C'_\Phi$           | $C'_S$               |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------|----------------------|
|                       | град       |            |            |            | кал/моль·град       |                      |
| $\text{SiO}_2$        | 1352,5     | 604,29     | 1784,1     | —          | 5,8464 <sup>a</sup> | 12,8015 <sup>a</sup> |
| $\text{SiF}_2$        | 1348,2     | 614,36     | 1438,8     | —          | 6,4369              | 14,3860              |
| $\text{SiF}_3$        | 1194,2     | 618,68     | 1410,0     | 561,13     | 9,9703              | 17,9194              |
| $\text{SiF}_4$        | 1151,0     | 385,60     | 1483,4     | 562,57     | 7,5333              | 15,4820              |
| $\text{SiCl}_2$       | 776,95     | 356,82     | 877,7      | —          | 10,6330             | 18,5817              |
| $\text{SiCl}_3$       | 690,62     | 345,31     | 863,3      | 287,76     | 14,7300             | 22,6791              |
| $\text{SiCl}_4$       | 610,05     | 215,82     | 893,5      | 317,97     | 12,4411             | 20,3902              |
| $\text{SiC}_2$        | 850,33     | 618,68     | 2506,4     | —          | 6,9773 <sup>a</sup> | 13,9328 <sup>a</sup> |
| $\text{Si}_2\text{C}$ | 618,68     | 489,19     | 1410,0     | —          | 7,8210 <sup>a</sup> | 14,7765 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> Приведены значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ .

в § 87 (см. стр. 669). В табл. 201 приводятся значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также величины  $\theta_n$ , вычисленные по принятым молекулярным постоянным  $\text{SiO}_2$ .

Основные погрешности термодинамических функций двуокиси кремния, приведенных в табл. 237 (II), обусловлены тем, что они были вычислены по оцененным значениям молекулярных постоянных  $\text{SiO}_2$  (до  $0,8 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ ), а расчет выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (до  $1-1,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ ). Общие погрешности составляют  $0,2$ ;  $1,5$  и  $2,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  при температурах  $298,15$ ;  $3000$  и  $6000^\circ \text{K}$  соответственно.

Таблицы термодинамических функций двуокиси кремния, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. В 1960 г. была опубликована работа Шика [2622a], в которой термодинамические функции газообразной двуокиси кремния были вычислены для  $T \leq 3000^\circ \text{K}$  на основании оцененных значений молекулярных постоянных  $\text{SiO}_2$ . Расхождения между результатами расчетов Шика и данными табл. 237 (II) достигают  $0,6 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ .

$\text{SiF}_2$  и  $\text{SiCl}_2$ . Термодинамические функции  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiCl}_2$ , приведенные в табл. 240 (II) и 244 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по постоянным, принятым выше (см. табл. 199). В табл. 201 приведены значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244) и значения  $\theta_n$ , вычисленные по принятым молекулярным постоянным  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiCl}_2$ .

Основные погрешности в значениях термодинамических функций  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiCl}_2$ , приведенных в табл. 240 (II) и 244 (II), обусловлены неточностью принятых значений постоянных

этих молекул (около  $0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$ ), а также тем, что расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (до  $1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях этих величин). Общая погрешность значений  $\Phi_T^*$  при 298,15, 3000 и 6000° К для обоих газов оценивается в 0,3; 1,5 и 2,5  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Термодинамические функции  $\text{SiCl}_2$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Термодинамические функции  $\text{SiF}_2$  отличаются на величины порядка  $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Эти расхождения обусловлены тем, что в первом издании расчет был выполнен по оцененным значениям основных частот  $\text{SiF}_2$  (см. стр. 670). Другие расчеты термодинамических функций рассматриваемых газов в литературе неизвестны.

$\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$ . Термодинамические функции  $\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$ , приведенные в табл. 241 (II) и 245 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по молекулярным постоянным, принятым в § 87 (см. табл. 199). В табл. 201 приводятся значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также значения  $\theta_n$ , которые были найдены по принятым значениям молекулярных постоянных  $\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$ . Поскольку молекулы  $\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$  имеют дублетные основные электронные состояния, в значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Основные погрешности в термодинамических функциях  $\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$ , приведенных в табл. 241 (II) и 245 (II), обусловлены отсутствием экспериментальных данных о частотах колебаний и структурных параметрах (или моментах инерции) обеих молекул, а также о величине других постоянных, необходимых для точного расчета (постоянных ангармоничности, взаимодействия и т. д.). Эти погрешности имеют величины порядка 1 и 3  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$  для обоих газов и, по-видимому, могут превышать 5  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_{6000}^*$ .

Расхождения между значениями термодинамических функций  $\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$ , приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены некоторым изменением постоянных этих молекул, принятых в соответствующих расчетах; они не превышают  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $\text{SiF}_3$  и  $0,5\text{—}0,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $\text{SiCl}_3$ . Другие расчеты термодинамических функций обоих газов в литературе неизвестны.

$\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . Термодинамические функции газообразных четырехфтористого и четыреххлористого кремния, приведенные в табл. 242 (II) и 246 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании молекулярных постоянных, принятых в предыдущем параграфе (см. табл. 199). В табл. 201 приведены значения постоянных  $C'_\Phi$ ,  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также значения  $\theta_n$ , найденные по принятым молекулярным постоянным  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ .

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций составляют примерно 0,4; 3 и 5  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  в величинах  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  для  $\text{SiF}_4$  и примерно 0,7; 4 и 6  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  для  $\text{SiCl}_4$ . При этом погрешности из-за неточности принятых значений основных частот и структурных параметров не превышают  $0,1\text{—}0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , а основные погрешности обусловлены отсутствием данных об ангармоничности колебаний, постоянных центробежного растяжения и колебательно-вращательного взаимодействия.

Термодинамические функции четырехфтористого кремния и четыреххлористого кремния при умеренных температурах вычислялись в ряде работ. Так, термодинамические функции  $\text{SiF}_4$  вычисляли Волз, Мейстер и Кливленд [4116, 4117] ( $T \leq 1000^\circ\text{K}$ ), Рысс [354] ( $T \leq 600^\circ\text{K}$ ) и Микава [2911a] ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ),  $\text{SiCl}_4$  — Черный и Эрдёш [1078] ( $T \leq 1000^\circ\text{K}$ ), Шнейдер и Плива [3645] ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ) и Микава [2911a] ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ). Результаты всех этих расчетов согласуются с данными, приведенными в табл. 242 (II) и 246 (II), в пределах  $0,05\text{—}0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ; имеющиеся расхождения обусловлены некоторым различием основных частот  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ , принятых в расчетах. В книге Цейзе [4384] приводится таблица термодинамических функций  $\text{SiF}_4$ , вычисленных в работе [4116].

Стрелков с сотрудниками [48] выполнили измерения теплоемкости  $\text{SiF}_4$  при температурах от 13 до 194,4 °К, а также теплот плавления и испарения этого вещества. На основании полученных данных авторы этой работы нашли  $S_{193,86}^\circ = 60,682 \pm 0,04 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $S_{298,16}^\circ = 67,52 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}^1$ , что удовлетворительно согласуется со значением  $S_{298,15}^\circ = 67,435 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , приведенным в табл. 242 (II).

Термодинамические функции  $\text{SiF}_4$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны; термодинамические функции  $\text{SiCl}_4$  отличаются на 0,1—0,15  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$  из-за уточнения значения основной частоты  $\nu_3$ .

$\text{SiC}_2$  и  $\text{Si}_2\text{C}$ . Термодинамические функции газообразных  $\text{SiC}_2$  и  $\text{Si}_2\text{C}$ , приведенные в табл. 250 (II) и 251 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании молекулярных постоянных, оцененных в предыдущем параграфе (см. табл. 199). В табл. 201 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также значения  $\theta_n$ , вычисленные по принятым молекулярным постоянным рассматриваемых газов.

Погрешности термодинамических функций  $\text{SiC}_2$  и  $\text{Si}_2\text{C}$ , приведенных в табл. 250 (II) и 251 (II), обусловлены отсутствием экспериментальных данных об основных частотах и структурных параметрах этих молекул (см. стр. 674), а также тем, что в расчетах не учитывались отклонения молекул обоих газов от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Эти погрешности имеют величины порядка 0,5; 1,5 и 3  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ . Таблицы термодинамических функций  $\text{SiC}_2$  и  $\text{Si}_2\text{C}$  раньше в литературе не публиковались; в работе Инграма с сотрудниками [1406] были вычислены значения  $\Phi_T^*$  обоих газов для  $T = 2000\text{—}2300^\circ\text{К}$ . Приведенные в этой работе величины для  $\text{SiC}_2$  согласуются с данными табл. 250 (II) в пределах 0,02  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ , несмотря на существенное различие в значениях  $\nu_2$  и  $r_{\text{Si-C}}$ , принятых в расчетах (см. стр. 674). Значения  $\Phi_T^*$  полукарбида кремния отличаются на 2—2,2  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ . Эти расхождения обусловлены главным образом тем, что в работе [1406] и настоящем Справочнике для молекулы  $\text{SiC}_2$  принята различная симметрия (см. стр. 674 и 675).

#### § 89. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Si, $\text{SiO}_2$ и SiC В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции Si,  $\text{SiO}_2$  и SiC в твердом и жидком состояниях [табл. 232 (II), 236 (II) и 248 (II)] вычислены по уравнениям (III.9) — (III.11) на основании значений термодинамических величин, приведенных в табл. 202. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000 и 3000 °К, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 203.

Si. Кремний имеет кристаллическую структуру типа алмаза с координационным числом 4. Сведения о полиморфизме кремния отсутствуют.

При низких температурах теплоемкость кремния измеряли Нернст и Шверс [3046] (20—90 °К), Андерсон [549] (61—296 °К), Перлман и Кисом [3207] (1—100 °К), Кисом и Зейдель [2344] (1,2—4,2 °К) и Флюбахер, Лидбетер и Моррисон [1570] (8—300 °К). Данные, полученные этими исследователями, удовлетворительно согласуются между собой. Наиболее надежными являются измерения, проведенные Флюбахером и др. (с точностью  $\pm 0,2\%$  в интервале 20—300 °К и с точностью  $\pm 0,5\%$  при температурах ниже 20 °К). В Справочнике на основании данных [1570] с учетом результатов измерений других исследователей принимаются значения  $S_{298,15}^\circ = 4,50 \pm 0,02 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 770 \pm 3 \text{ кал/г-атом}$ .

Измерения энтальпии твердого кремния при высоких температурах проводили Магнус [2733] (298—1174 °К), Серебренников и Гельд [372] (298—1556 °К), Олетт [3127] (1473—1685 °К) и Кантор, Кисель и Фомичев [207] (1245—1690 °К). По энтальпии твердого кремния наиболее надежными следует признать данные, полученные Серебренниковым и Гельдом [372], которые провели наибольшее число измерений (48) энтальпии трех различных образцов кремния и получили величины, хорошо согласующиеся между собой, а также с результатами

<sup>1</sup> Величины  $S_{298,16}^\circ - S_{193,86}^\circ$  вычислены на основании молекулярных постоянных  $\text{SiF}_4$ , принятых в настоящем Справочнике.

Принятые значения термодинамических величин для кремния и его соединений в твердом и жидком состояниях

| Вещество         | Состояние     | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $S_{298,15}^{\circ}$ | $C_p^{\circ}_{298,15}$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^a$ |                |                   | Интервал температуры<br>°K | $T_m$ или $T_{tr}$<br>°K | $\Delta H_m$ или $\Delta H_{tr}$<br>кал/моль |
|------------------|---------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|--|
|                  |               | кал/моль                           | кал/моль·град        |                        | $a$                                  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ |                            |                          |  |
| Si               | Крист.        | 770                                | 4,50                 | 4,73                   | 5,664                                | 0,79           | 1,04              | 298,15—1690                | 1690                     | 11900  |
| Si               | Жидк.         | —                                  | —                    | —                      | 7,1                                  | —              | —                 | 1690—5800                  | —                        | —  |
| SiO <sub>2</sub> | Кварц II      | 1657                               | 10,00                | 10,63                  | 11,22                                | 8,20           | 2,70              | 298,15—848                 | 848                      | 290  |
| SiO <sub>2</sub> | Кварц I       | —                                  | —                    | —                      | 14,41                                | 1,94           | —                 | 848—1140                   | 1140                     | 120  |
| SiO <sub>2</sub> | Тридимит I    | —                                  | —                    | —                      | 13,64                                | 2,64           | —                 | 1140—1743                  | 1743                     | 50   |
| SiO <sub>2</sub> | Кристаллит I  | —                                  | —                    | —                      | 14,40                                | 2,04           | —                 | 1743—2001                  | 2001                     | 1840   |
| SiO <sub>2</sub> | Жидк.         | —                                  | —                    | —                      | 24,0                                 | —              | —                 | 2001—4900                  | —                        | —  |
| SiC              | Крист., гекс. | 777                                | 3,935                | 6,39                   | 9,93                                 | 1,92           | 3,66              | 298,15—1800                | —                        | —  |
| SiC              | Крист., гекс. | —                                  | —                    | —                      | 12,26                                | 0,56           | —                 | 1800—3100                  | 3100                     | —  |

$$a C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2} \text{ (кал/моль·град)}.$$

измерений Магнуса [2733] (ниже 1174°K), Кантор и др. [207] (выше 1245°K), Олетта [3127] (выше 1473°K). На основании значений  $H_{1500}^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = 7380$  и  $H_{900}^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = 3460$  кал/г-атом, полученных по данным [372], а также значения  $C_{p,298,15}^{\circ} = 4,73$  кал/г-атом·град [2364], авторами Справочника было составлено уравнение для теплоемкости твердого кремния, приведенное в табл. 202.

Измерения температуры плавления кремния, выполненные различными исследователями, приводят к величинам от 1683 до 1696°K: Гофман и Шульце [2095] ( $1683 \pm 2^{\circ}K$ ), Олетт [3127] (1685°K), Гейлер [1674] ( $1688 \pm 2^{\circ}K$ ), Кантор и др. [207] ( $1690 \pm 4^{\circ}K$ ) и Вартенберг [4160] (1696°K). Причины существенных расхождений между данными этих авторов остаются невыясненными. Оценить точность наиболее высокого значения 1696°K, полученного Вартенбергом [4160], не представляется возможным, ввиду того что в его работе отсутствует описание методики измерений. В Справочнике принимается значение 1690°K по данным Кантор и сотрудников [207], точность которого оценивается в  $\pm 6^{\circ}K$ .

Энтальпия жидкого кремния измерялась Корбером и Эльсеном [2463] (1873°K), Олеттом [3127] (1685—1823°K, 15 измерений) и Кантор и др. [207] (1698—1915°K, 14 измерений). Значение теплоемкости жидкого кремния  $C_p^{\circ} = 11,2$  кал/г-атом·град, вычисленное Чипман и Грантом [1099] на основании данных [2463], является ошибочным. Полученное Олеттом [3127] значение  $C_p^{\circ} = 6,12$  кал/г-атом·град основано на измерениях энтальпии в сравнительно узком интервале температур (около 140°K), вследствие чего это значение весьма неточно. В работе [3127] не приведены численные значения энтальпии, что делает невозможной оценку точности величины  $C_p^{\circ}$ . Наиболее надежные данные по энтальпии жидкого кремния получены Кантор, Кисель и Фомичевым [207]. Согласно выведенному ими уравнению  $C_p^{\circ} = 6,02 + 0,597 \cdot 10^{-3}T$ , теплоемкость Si (жидк.) изменяется от  $C_{p,1800}^{\circ} = 7,03$  до  $C_{p,1915}^{\circ} = 7,16$  кал/г-атом·град. В Справочнике на основании данных работы [207] для теплоемкости жидкого кремния принимается постоянное значение  $C_p^{\circ} = 7,1 \pm 0,3$  кал/г-атом·град, которое использовалось также в расчетах термодинамических функций кремния при температурах выше 1915°K.

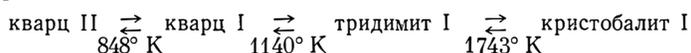
Теплота плавления кремния по данным Олетта [3127] равна  $12,1 \pm 0,1$  ккал/г-атом, а по данным Кантор и сотрудников [207] —  $11,95 \pm 0,18$  ккал/г-атом. Первое значение менее надежно ввиду неточности данных [3127] по теплоемкости жидкого кремния (см. выше). В Справочнике на основании данных [207] по энтальпии твердого и жидкого кремния принято значение  $\Delta H_{m,1690} = 11,9 \pm 0,2$  ккал/г-атом; небольшое изменение по сравнению со

значением, рекомендованным в работе [207], связано с изменением вида уравнения для теплоемкости жидкого кремния.

Значения термодинамических функций кремния в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—5800°K, приведены в табл. 232 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 203.

Значения термодинамических функций твердого кремния, приведенные в табл. 232 (II), не отличаются от значений, вычисленных в первом издании Справочника. Расхождения термодинамических функций жидкого кремния со значениями, приведенными в первом издании Справочника и в справочнике Сталла и Зинке [3894], при температурах до 3000°K не превышают 0,2 и 0,5 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  соответственно и обусловлены уточнением теплоты плавления и теплоемкости жидкого кремния.

**SiO<sub>2</sub>.** Для твердой двуокиси кремния известны три кристаллические формы — кварц, тридимит и кристобалит, каждая из которых термодинамически равновесная в определенной области температур <sup>1</sup>:



В настоящем Справочнике термодинамические функции двуокиси кремния вычислены для указанных выше равновесных состояний.

Теплоемкость кварца при низких температурах измеряли Андерсон [551] (53—297°K) и Нернст [3042] (25—233°K). Мозесман и Питцер [2959] и Келли [2364] по этим данным вычислили величины  $S_{298,15}^{\circ} = 10,00 \pm 0,1$  кал/моль·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1657 \pm 10$  кал/моль, которые принимаются в Справочнике <sup>2</sup>. Для теплоемкости различных модификаций SiO<sub>2</sub> в Справочнике приняты уравнения, рекомендованные Келли [2364a] на основании анализа результатов многочисленных измерений теплоемкости и энтальпии двуокиси кремния, проведенного Мозесманом и Питцером [2959] (см. табл. 202). Точность соответствующих уравнений для энтальпии различных модификаций SiO<sub>2</sub> составляет по оценке Келли для кварца  $\pm 0,1\%$ , для тридимита  $\pm 0,7\%$  и для кристобалита  $\pm 0,2\%$ . По рекомендации Келли [2364a] принято также значение теплоты превращения кварца при 848°K, равное 290 кал/моль <sup>3</sup>. Для температур и теплот равновесных превращений кварца в тридимит ( $\Delta H_{1140} = 120$  кал/моль) и тридимита в кристобалит ( $\Delta H_{1743} = 50$  кал/моль) приняты значения, рекомендованные Мозесманом и Питцером [2959]. Значения теплот превращений получены этими авторами из величин разности энтропий этих модификаций при температурах равновесных превращений, равных  $1140 \pm 3^\circ \text{K}$  и  $1743 \pm 10^\circ \text{K}$  по данным Крачека [2470б] и Феннера [1549a] соответственно. Мозесман и Питцер [2959] оценили точность полученных ими значений теплот превращения в  $\pm 50$  кал/моль, в действительности погрешности этих величин могут, по-видимому, достигать величины в несколько сот калорий.

Температура плавления кристобалита принята равной 2001°K [3508]. Непосредственные определения теплоты плавления кристобалита не проводились. Расчет теплоты плавления кристобалита по теплоте перехода между кристобалитом и стеклом при комнатной температуре (по теплотам растворения) и значениям изменения их энтальпии между комнатной температурой и точкой плавления приводит к величинам от 0,9 до 5,7 ккал/моль [2959]. Из них более надежным является значение 1,7 ккал/моль, полученное Ротом и Троицем [3532]. Расчет теплоты плавления кристобалита на основании диаграмм состояния кристобалита и окислов щелочных металлов, выполненный Крачеком [2470a], приводит к значению

<sup>1</sup> Двуокись кремния в твердом состоянии может существовать еще в стеклообразной форме, которая является термодинамически неравновесной фазой.

<sup>2</sup> Имеются указания [1014], что Уэструм и Бил измерили теплоемкость кварца в интервале 6—300°K, однако эти данные пока не опубликованы. Экстраполяция результатов измерений теплоемкости кварца между 2 и 4°K [2296a] к более высоким температурам приводит к величинам, согласующимся с данными [551, 3042].

<sup>3</sup> Превращение кварца II в кварц I является фазовым переходом второго рода, протекающим в интервале температур от 825 до 850°K. Теплота этого превращения, вычисленная по результатам измерений теплоемкости кварца, проведенным Синельниковым [376a], составляет примерно 100 кал/моль. Рекомендованное Келли [2364a] значение  $\Delta H_{848} = 290$  кал/моль является эффективной величиной, согласованной с выведенными им уравнениями для теплоемкости низкотемпературной и высокотемпературной модификаций кварца.

$\Delta H_{m_{2001}} = 1,84$  ккал/моль, которое принимается в справочнике Бюро стандартов США [3508], а также в данном Справочнике.

Теплоемкость жидкой двуокиси кремния оценена равной 24 ккал/моль·град (см. стр. 147).

Значения термодинамических функций двуокиси кремния в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—4900°K, приведены в табл. 236 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 203.

Таблицы термодинамических функций  $\text{SiO}_2$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**SiC.** Карбид кремния образует ряд кристаллических модификаций, из которых термодинамически равновесными являются низкотемпературная кубическая модификация ( $\beta$ -SiC) и высокотемпературная гексагональная ( $\alpha$ -SiC). Превращение  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC происходит по различным данным при температурах от 1800 до 2200°С. Теплота превращения при комнатной температуре, определенная по разности теплот сгорания обеих модификаций [2158], составляет 1,1 ккал/моль.

Расчет термодинамических функций карбида кремния проводился для высокотемпературной гексагональной модификации, поскольку температура и теплота равновесного полиморфного превращения  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC до настоящего времени не определена. При этом предполагалось, что значения термодинамических функций для обеих модификаций близки, так как по данным [2158] разность между величинами энтропии при 298,15°K для кубической и гексагональной модификаций составляет всего 0,03 ккал/моль·град<sup>1</sup>.

При низких температурах теплоемкость карбида кремния измерил Келли [2361] (53—295°K), который вычислил значение  $S_{298,15}^\circ = 3,95$  ккал/моль·град. Экстраполяция теплоемкости ниже 53,1°K дает всего 0,043 ккал/моль·град. В справочнике Бюро стандартов США [3508] на основании тех же данных рекомендуются значения  $S_{298,15}^\circ = 3,935$  ккал/моль·град и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 777$  ккал/моль, которые принимаются в данном Справочнике. Возможная погрешность этих значений составляет  $\pm 0,05$  ккал/моль·град и  $\pm 10$  ккал/моль соответственно.

Энтальпию твердого карбида кремния при высоких температурах измеряли Магнус [2733] (290—1173°K), Вейгель [4192] (273—1224°K), Миер, Имке и Кратцерт [2901, 2902] (290—1629°K), Хамфри, Тодд, Кухлин и Кинг [2158] (298—1789°K), Максименко и Полубелова [287] (288—1273°K) и Фомичев, Красовицкая и Кантор [15] (1220—2469°K). Из первых четырех работ наиболее надежны, по-видимому, данные Хамфри и др. [2158]. Полученные ими в интервале 298—1800°K значения энтальпии гексагональной и кубической модификаций SiC различаются всего на 0,5%. Келли [2364a] на основании этих данных вывел для теплоемкости гексагональной модификации SiC уравнение, которое принимается в настоящем Справочнике до 1800°K (см. табл. 202). Точность соответствующего уравнения для энтальпии оценивается Келли [2364a] в  $\pm 0,6\%$ . Результаты измерений энтальпии, проведенных авторами [287, 15] для «черного» и «зеленого» образцов карбида кремния<sup>2</sup>, значительно расходятся между собой. Экспериментальные значения энтальпии, полученные авторами [15] для образца «черного» карбида кремния (98,85% SiC), лежат ниже данных [2364a] на 0,7% при 1200°K. С возрастанием температуры расхождение систематически увеличивается до 1,5% при 1800°K. Данные [15] для образца «зеленого» SiC (99,05% SiC) в среднем на 10% выше данных [2364a]. Ввиду таких существенных расхождений, наличие которых в работе [15] объясняется различием структуры и состояния исследованных образцов, авторы настоящего Справочника составили для теплоемкости карбида кремния в интервале 1800—3100°K уравнение (см. табл. 202) на основании значения  $C_{P_{1800}}^\circ = 13,27$  ккал/моль·град [2364a] и оцененного значения теплоемкости при температуре разложения SiC  $C_{P_{3100}}^\circ = 14,0$  ккал/моль·град (см. стр. 145).

Вычисленные при помощи этого уравнения значения энтальпии SiC в интервале 1800—2500°K выше значений, полученных в работе [15] для образца «черного» SiC, на 1,5—3%. Величина этого расхождения характеризует, по-видимому, точность принятых в Справочнике величин для энтальпии SiC при 2500°K.

<sup>1</sup> Работа [2158] известна авторам Справочника по реферату в Chemical Abstracts. Абсолютные значения энтропий модификаций карбида кремния в реферате не приводятся.

<sup>2</sup> Черный или зеленый цвет образцов SiC определяется различной степенью чистоты и различными условиями получения карбида кремния.

При температуре  $3100 \pm 40^\circ\text{K}$ , согласно данным Скейса и Слака [3598a], происходит incongruentное плавление карбида кремния с разложением на графит и жидкий раствор углерода в кремнии (состава 19%С и 81%Si). При повышении температуры происходит растворение выделившегося графита с образованием более концентрированного раствора углерода в кремнии; однофазный жидкий раствор состава SiC образуется при температурах порядка  $3600^\circ\text{K}$  [3598a]. В табл. 248 (II) термодинамические функции карбида кремния приведены только до  $3100^\circ\text{K}$ .

Значения термодинамических функций карбида кремния в твердом состоянии, вычисленные для температур  $293,15\text{—}3100^\circ\text{K}$ , приведены в табл. 248 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 203.

Таблица 203

Погрешности (в кал/моль·град) значений  $\Phi_T^*$  кремния и его соединений в твердом и жидком состояниях

| $T, ^\circ\text{K}$ | 298        | 1000       | 1500       | 2000       | 3000      |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Si                  | $\pm 0,02$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,08$ | $\pm 0,15$ | $\pm 0,5$ |
| SiO <sub>2</sub>    | $\pm 0,1$  | $\pm 0,2$  | $\pm 0,3$  | $\pm 0,4$  | $\pm 1,2$ |
| SiC                 | $\pm 0,05$ | $\pm 0,2$  | $\pm 0,3$  | $\pm 0,4$  | $\pm 0,8$ |

## § 90. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием кремния является Si (крист.).

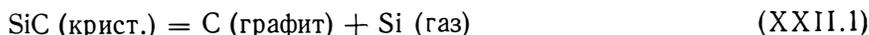
Si (газ). Теплота сублимации кремния может быть вычислена на основании выполненных различными авторами измерений давления паров кремния и карбида кремния, а также величины  $D_0(\text{SiO})$ . Результаты соответствующих расчетов, выполненных авторами Справочника, приведены в табл. 204. Расчеты проводились в предположении, что пары кремния одноатомны.

Таблица 204

Результаты вычисления теплоты сублимации кремния\*

| Авторы                                   | Год  | Метод                                    | Интервал температур, $^\circ\text{K}$ | $\Delta H_{s_0}$ , ккал/г-атом |
|--|------|--|---------------------------------------|--------------------------------|
| Руфф, Коншак [3556] . . . . .            | 1926 | Кипения (разложение SiC)                 | 2673—2990                             | 100                            |
| Баур, Бруннер [691] . . . . .            | 1934 | Кипения                                  | 1980—2373                             | 89                             |
| Руфф и др. [3550, 3556] . . . . .        | 1935 | »  | 2163—2607                             | 89                             |
| Барроу, Роулинсон [662] . . . . .        | 1954 | $D_0(\text{SiO})$                        |                                       | $104 \pm 8$                    |
| Хониг [2118] . . . . .                   | 1954 | Масс-спектрометрический                  | 1450—1600                             | $105 \pm 12$                   |
| Дроварт и др. [1406] . . . . .           | 1958 | Масс-спектрометрический (разложение SiC) | 2149—2316                             | $111 \pm 5$                    |
| Несмеянов и др. [22, 13, 452a] . . . . . | 1958 | Кнудсена                                 | 1493—1585                             | $91 \pm 1,5$                   |
| Батдорф, Смитс [676] . . . . .           | 1959 | Испарение с поверхности                  | 1473—1623                             | 105                            |

Руфф и Коншак [3556] исследовали испарение карбида кремния и определили константы равновесия реакции



и ее тепловой эффект  $\Delta H_0 = 106,6$  ккал/моль. Расчет с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций компонентов реакции (XXII.1) приводит к более высокому значению  $\Delta H_0 = 111$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H_{s_0}$  (Si, крист.) = 100 ккал/г-атом.

Методом определения температуры кипения в работах [691, 3550, 3556] были получены совпадающие значения  $\Delta H_{s_0} = 89$  ккал/г-атом. Близкое значение  $\Delta H_{s_0} = 91$  ккал/г-атом было найдено Ан. Несмеяновым и др. [22,13, 452a] методом Кнудсена с использованием эффузионных камер с относительным отверстием 1:22 600. Как было отмечено в работе [13], при относительных размерах отверстий эффузионных камер, превышающих 1:800, вычисляемые значения давления паров кремния уменьшаются и соответственно увеличиваются значения теплоты сублимации.

В работе Батдорфа и Смитса [676] измерялась скорость испарения кремния с открытой поверхности и было найдено значение теплоты сублимации  $\Delta H_{s_0} = 105$  ккал/г-атом.

В масс-спектрометрическом исследовании испарения кремния, выполненном Хонигом [2118], была получена зависимость ионного тока  $\text{Si}^+$  от температуры, соответствующая  $\Delta H_{s_{1550}} = 105 \pm 12$  ккал/г-атом (пересчет к  $0^\circ$  К практически не изменяет этого значения).

Исследование состава и парциальных давлений продуктов испарения карбида кремния, выполненное масс-спектрометрическим методом Дровартом, Де-Мария и Инграмом [1406], показало, что одноатомный кремний является основным продуктом испарения. В этой работе были найдены значения парциальных давлений паров кремния, образующегося в результате реакции (XXII.1). Эти значения соответствуют тепловому эффекту реакции (XXII.1) равному  $\Delta H_0 = 122,9 \pm 3$  ккал/моль<sup>1</sup> и  $\Delta H_{s_0}$  (Si, крист.) =  $111 \pm 5$  ккал/г-атом.

Таким образом, результаты исследования испарения с поверхности [676] и масс-спектрометрических исследований [2118, 1406] приводят к значению  $\Delta H_{s_0}$  (Si, крист.), значительно большему, чем это было получено методом Кнудсена [22, 452a] и методом определения температуры кипения [3556, 691, 3550]. Выше упоминалось об увеличении вычисляемых значений теплоты сублимации при увеличении относительных размеров эффузионных отверстий. Поскольку в масс-спектрометрических исследованиях размер отверстия обычно больше 1:800 (в работе [1406], например, 1:500), то остается неясным, являются ли эти результаты действительно противоречивыми, так как возможно, что в одинаковых условиях масс-спектрометрический и эффузионный методы покажут близкие результаты.

Результаты определений теплоты сублимации кремния весьма схожи с полученными для углерода (см. стр. 483) и бора (см. стр. 731). Так же как и в случае углерода и бора, экспериментальные данные для кремния могут быть объяснены, если предположить образование в насыщенных парах кремния ассоциированных молекул  $\text{Si}_n$ , имеющих очень низкие коэффициенты испарения. В таком случае эффузионные измерения дают давления насыщенных паров кремния, основным компонентом которых являются гипотетические молекулы  $\text{Si}_n$ , а масс-спектрометрические — парциальные давления одноатомного кремния. Другое возможное объяснение — весьма низкое значение коэффициента испарения одноатомного кремния — представляется маловероятным, так как испарение атомов происходит, как правило, с коэффициентом испарения, близким к единице.

В пользу более высокого значения теплоты сублимации кремния свидетельствует также полученное Барроу и Роулинсоном [662] значение  $D_0(\text{SiO})$ . На основании колебательных постоянных молекулы  $\text{SiO}$  в возбужденном состоянии  $E$  и сравнения сходности колебательных уровней состояния  $E$  и основных электронных состояний молекул окислов, сульфидов и селенидов германия, кремния и олова Барроу и Роулинсон получили  $D_0(\text{SiO}) = 185 \pm 7$  ккал/моль. Этому значению соответствует  $\Delta H_{s_0}$  (Si, крист.) =  $104 \pm 8$  ккал/г-атом.

---

<sup>1</sup> Это значение вычислено с использованием принятых в Справочнике термодинамических функций компонентов реакции (XXII.1). В работе [1406] приведено значительно отличающееся значение  $\Delta H_0 = 131 \pm 3$  ккал/моль. Это расхождение непонятно, поскольку значения тепловых эффектов этой же реакции при 298,15 и 2000° К, приведенные в работе [1406] и вычисленные с использованием данных из настоящего Справочника, оказались в хорошем соответствии.

В соответствии с приведенными выше соображениями в Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{Si, крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(\text{Si, газ}) = 111 \pm 5 \text{ ккал/г-атом},$$

полученное Дровартом и др. [1406].

Принятая интерпретация экспериментальных данных по определению теплоты сублимации кремния не бесспорна. Окончательное решение этой проблемы требует дополнительных экспериментальных исследований <sup>1</sup>.

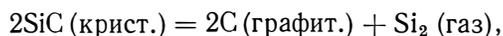
**Si<sub>2</sub> (газ).** Выполненная по данным Дугласа [1371] линейная экстраполяция колебательных уровней молекулы Si<sub>2</sub> приводит к энергии диссоциации, равной примерно 92 ккал/моль. Если в соответствии с рекомендацией Гейдона [141, 1668] уменьшить эту величину на 20%, то энергия диссоциации Si<sub>2</sub> окажется равной 74 ккал/моль с возможной ошибкой примерно  $\pm 18$  ккал/моль. Оценка энергии диссоциации Si<sub>2</sub> по соотношению Липпинкотта и Шрёдера [2625] дает D<sub>0</sub>(Si<sub>2</sub>)=72 ккал/моль<sup>2</sup>.

Значение энергии диссоциации Si<sub>2</sub> может быть вычислено на основании масс-спектрометрических исследований испарения кремния и карбида кремния. Хониг [2118] определил этим методом состав паров кремния и вычислил по зависимости ионных токов Si<sup>+</sup> и Si<sub>2</sub><sup>+</sup> от температуры теплоту сублимации атомов кремния  $\Delta H_{s_{1550}} = 105 \pm 12$  ккал/г-атом и теплоту реакции



равную  $\Delta H_{1550} = 135 \pm 12$  ккал/моль. Этим значениям соответствует D<sub>1550</sub>(Si<sub>2</sub>)=75±18 ккал/моль или D<sub>0</sub>(Si<sub>2</sub>)=71±18 ккал/моль.

Дроварт, Де-Мария и Инграм [1406] масс-спектрометрическим методом исследовали состав продуктов испарения карбида кремния. Найденные в этой работе значения парциальных давлений Si и Si<sub>2</sub> соответствуют энергии диссоциации D<sub>0</sub>(Si<sub>2</sub>)=77±5 ккал/моль (близкое значение 75 ккал/моль было вычислено авторами [1406]). Приведенные в работе [1406] данные позволяют также определить значение теплового эффекта реакции



равное  $\Delta H_0 = 170,7$  ккал/моль, которому соответствует D<sub>0</sub>(Si<sub>2</sub>)=74,5 ккал/моль.

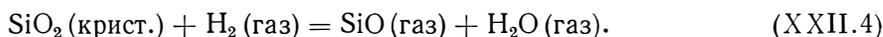
Результаты вычислений D<sub>0</sub>(Si<sub>2</sub>) по данным работ Хонига [2118] и Дроварта и др. [1406] находятся в достаточно хорошем соответствии между собой. В Справочнике принимается среднее значение

$$D_0(\text{Si}_2) = 74 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Si}_2, \text{газ}) = 148 \pm 9 \text{ ккал/моль}.$$

**SiO (газ).** Значение теплоты образования газообразной одноокиси кремния может быть вычислено по результатам исследований гетерогенных равновесий



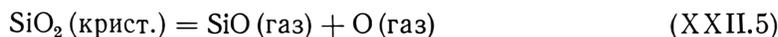
Равновесие (XXII.3) исследовалось Шефером и Хорнле [3600], Гельдом и Кочневым [144,145] и Бруэром и Мاستиком [925], а равновесие (XXII.4)— Грубе и Шпейделем [1866]. Тумс и Уэлш [3998] исследовали оба равновесия. Результаты этих работ были рассмотрены

<sup>1</sup> В работе Дейвиса и др. [1275а], опубликованной после окончания работы над данной главой, были измерены методом Кнудсена давления паров элементарного кремния (1848—2003° К) и давления продуктов диссоциации карбида кремния (2117—2171° К). В этой работе было получено значение  $\Delta H_{s_{298,15}}(\text{Si, крист.}) = 108,4 \pm 3$  ккал/г-атом (пересчет к 0° К дает  $\Delta H_{s_0} = 107,4$  ккал/г-атом) и значение теплоты реакции (XXII.1), равное  $\Delta H_{298,15} = 126 \pm 3$  ккал/моль, которому соответствует  $\Delta H_{s_0}(\text{Si, крист.}) = 113,4$  ккал/г-атом.

<sup>2</sup> Следует учитывать, что эти величины получены для электронного состояния Si<sub>2</sub>, которое, возможно, не является основным состоянием этой молекулы (см. стр. 663).

Бруэром и Эдуардсом [920], Боном [686] и Гельдом и Есиным [143]. Бон пересчитал результаты, полученные в перечисленных выше исследованиях, и получил для теплового эффекта реакции (XXII.3) значения 164,7 [3600], 167,2 [3998] и 171,2 *ккал/моль* [3998] (в работе Тумса и Уэлша [3998] были проведены две серии измерений равновесия (XXII.3) и для (XXII.4)— значения 134,7 [1866] и 130,3 *ккал/моль* [3998]. Поскольку термодинамические функции, принятые Боном [686] при проведении этих расчетов, отличаются от принятых в настоящем Справочнике весьма незначительно, в дальнейших расчетах были использованы значения тепловых эффектов реакций (XXII.3) и (XXII.4), вычисленные Боном. Наиболее надежны данные Шефера и Хорнле [3600] и Тумса и Уэлша [3998], которым соответствуют значения теплоты образования диоксида кремния  $\Delta H^\circ f_0 = -22,0 \pm 0,5$  *ккал/моль* [3600] и  $-21,4 \pm 1,5$  *ккал/моль* [3998].

Бруэр и Мاستик [925] и Несмеянов и Фирсова (Белых) [317, 21] изучили эффузионным методом давление паров диоксида кремния в интервалах температуры 1840—1951 и 1601—1754°K, соответственно. Пары диоксида кремния в этих интервалах температуры состоят практически из SiO и кислорода, и, следовательно, из этих опытов можно вычислить тепловой эффект реакции



и теплоту образования SiO.

Бруэр и Эдуардс [920] внесли исправления в результаты расчетов [925] и нашли значение теплоты реакции (XXII.5), равное  $\Delta H_0 = 245,6 \pm 2,7$  *ккал/моль*, чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0 (\text{SiO, газ}) = -22,2 \pm 2,9$  *ккал/моль*. По данным, полученным в работах [317, 21], было найдено значение теплового эффекта реакции (XXII.5), равное  $\Delta H_0 = 247,1 \pm 1,2$  *ккал/моль* и  $\Delta H^\circ f_0 (\text{SiO, газ}) = -21,7 \pm 2$  *ккал/моль*.

Таким образом, результаты наиболее точных работ по определению констант равновесий (XXII.3), (XXII.4) и (XXII.5) находятся в хорошем соответствии. В Справочнике принимается округленное значение

$$\Delta H^\circ f_0 (\text{SiO, газ}) = -22,0 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

Значение энергии диссоциации диоксида кремния, вычисленное по спектроскопическим данным, используется при выборе теплоты сублимации кремния, поскольку последняя величина менее точна по сравнению с теплотой образования SiO (газ).

Принятым значениям  $\Delta H^\circ f_0 (\text{SiO, газ})$  и  $\Delta H_{s_0} (\text{Si, кр.ст.})$  соответствует

$$D_0 (\text{SiO}) = 191,987 \pm 5,1 \text{ ккал/моль.}$$

**SiO<sub>2</sub> (кварц).** Результаты измерений теплоты сгорания элементарного кремния в кислороде, выполненных до 1936 г., рассмотрены в справочнике Быховского и Россини [813]. Полученные в этих работах значения неточны и противоречивы, что объясняется главным образом недостаточной чистотой образцов кремния.

Несколько определений теплоты сгорания кремния были проведены Ротом с сотрудниками [3513, 3519, 3529, 3532], которые получили значения теплоты образования кварца в пределах от  $-204$  до  $-208,3$  *ккал/моль*.

Наиболее точное измерение теплоты сгорания кремния было выполнено Хамфри и Кингом [2157]. Эти авторы провели рентгенографический анализ продуктов сгорания и внесли поправки на образование различных кристаллических модификаций диоксида кремния. В работе [2157] было найдено значение теплоты образования основного продукта сгорания кремния — кристобалита II, равное  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -209,33 \pm 0,25$  *ккал/моль*. Кухлин [1193] пересчитал эту величину с учетом изменившегося атомного веса кремния и получил  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -209,55 \pm 0,25$  *ккал/моль*.

Значение теплоты перехода кристобалита II в кварц определялось многими исследователями (библиография приведена в [2155a]) методом измерения теплот растворения этих модификаций в плавиковой кислоте. Хамфри и Кинг [2157] нашли значение  $\Delta H_{298,15} = -0,93 \pm 0,09$  *ккал/моль*. Хуммель и Швите [2155a] провели весьма детальное определение этим методом. В частности, они показали, что в противоположность более старым измере-

ниям, полученные ими значения теплоты растворения не зависят от степени измельчения исходного образца. В этой работе для теплоты перехода было получено значение  $\Delta H_{298,15} = -1,80 \pm 0,23$  ккал/моль.

Возможен также другой путь определения теплоты перехода кристобалита в кварц, впервые использованный Мозесманом и Питцером [2959]. Эти авторы, используя данные по теплотам равновесных переходов кварц — тридимит и тридимит — кристобалит, вычисленные ими на основании разностей энтропий этих модификаций в точках превращения (более подробно см. стр. 683), нашли теплоту превращения кристобалита в кварц  $\Delta H_{298,15} = -0,35$  ккал/моль. Это значение было также принято Кухлиным [1193]. Расчет, основанный на уточненных данных по энтальпиям кварца, кристобалита и тридимита, рекомендованных Келли [2364a] и принятых в настоящем Справочнике, приводит к значению  $\Delta H_{298,15} = -0,42$  ккал/моль.

Таким образом, результаты вычисления теплоты перехода кристобалита в кварц, основанные на измерениях теплоты растворения и на значениях термодинамических функций этих модификаций, не совпадают. Поскольку в Справочнике необходимо обеспечить согласованность всех данных, включая согласованность теплот образования и термодинамических функций, для дальнейших расчетов принимается значение теплоты перехода кристобалита в кварц, равное  $\Delta H_{298,15} = -0,42$  ккал/моль, которому соответствует

$$\Delta H^{\circ}_{f,298,15}(\text{SiO}_2, \text{ кварц}) = -210 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Вместе с тем нет оснований считать результаты измерений теплот растворения ошибочными. Поэтому принятому в Справочнике значению теплоты образования кварца приписывается значительная погрешность.

**SiO<sub>2</sub> (газ).** В табл. 205 приведены значения теплоты сублимации двуокиси кремния, вычисленные авторами Справочника на основании измерений давления паров двуокиси кремния. За исключением работ [3304, 88], расчеты проводились в предположении, что пары состоят только из молекул SiO<sub>2</sub> (газ). Однако термодинамические расчеты, основанные на данных для SiO (газ), показывают, что испарение двуокиси кремния должно сопровождаться диссоциацией SiO<sub>2</sub> (газ) до SiO (газ). Масс-спектрометрическое исследование [3304] подтверждает эти расчеты. Поэтому значения  $\Delta H_{s0}(\text{SiO}_2)$ , вычисленные по данным [3564, 3556, 2181, 2182, 925, 317, 21], могут считаться только нижними границами возможных значений этой величины. Полученные в работах [3564, 3556] значения давления паров, кроме того, оказались завышенными из-за того, что исследования проводились в ампулах из материалов, восстанавливающих двуокись кремния до моноокиси.

Таблица 205

Результаты вычисления теплоты сублимации двуокиси кремния

| Авторы                                 | Год  | Метод                      | Интервал температур, К° | Количество опытов | $\Delta H_{s0}$ , ккал/моль |
|--|------|----------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Руфф, Шмидт [3564] . .                 | 1921 | Кипения                    | 2073—2503               | 19                | $102 \pm 2$                 |
| Руфф, Коншак [3556] . .                | 1926 | »                          | 2333                    | 1                 | 115                         |
| Индзука, Агеа [2181, 2182] . . . . .   | 1942 | Испарения с поверхности    | 1273 и 1473             | 2                 | $103 \pm 5$                 |
| Бруэр, Мастик [925] . .                | 1951 | Эффузионный                | 1840—1951               | 3                 | $122 \pm 3$                 |
| Портер, Чупка, Инграм [3304] . . . . . | 1955 | Масс-спектрометрический    | 1200—1950               | —                 | $135 \pm 8$                 |
| Несмеянов, Фирсова [317, 21] . . . . . | 1956 | Эффузионный                | 1601—1754               | 24                | $125,4 \pm 1,0$             |
| Бергман, Медведев [88] .               | 1959 | Взрыва в сферической бомбе | 2084—3207               | 24                | $\geq 130$                  |

В работе Бергмана и Медведева [88] теплота сублимации двуокиси кремния определялась по результатам измерения давления взрывов смесей, содержащих дисилилэтан, окись углерода и кислород. Расчеты опытов показали, что двуокись кремния в парах мало стабильна и ее парциальные давления сравнительно малы даже в окислительных условиях. Поэтому на основании этих опытов удалось вычислить только нижнюю границу возможных значений теплоты сублимации двуокиси кремния, равную 130 ккал/моль.

Портер, Чупка и Инграм [3304] провели масс-спектрометрическое исследование состава продуктов испарения двуокиси кремния, истекающих из эффузионной ячейки. По зависимости ионного тока  $\text{SiO}_2^+$  от температуры авторы работы [3304] нашли теплоту сублимации двуокиси кремния  $\Delta H_{S_{298}} = 136 \pm 8$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H_{S_0} = 135 \pm 8$  ккал/моль. Портер, Чупка и Инграм провели калибровку прибора по известным давлениям паров серебра и золота и вычислили равновесные парциальные давления  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$  и  $\text{O}$ . Найденные таким образом парциальные давления  $\text{SiO}_2$  соответствуют значению  $\Delta H_{S_0} = 140$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации двуокиси кремния

$$\Delta H_{S_0}(\text{SiO}_2, \text{ кварц}) = 135 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное по данным Портера, Чупки и Инграма [3304].

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{SiO}_2, \text{ газ}) = -73,812 \pm 5,1 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{SiO}_2) = 302,786 \pm 7,1 \text{ ккал/моль}.$$

**SiH (газ).** Линейная экстраполяция известных колебательных уровней основного электронного состояния SiH приводит к значению  $D_0(\text{SiH}) = 80,7$  ккал/моль.

Выполненное Дугласом [1372] исследование спектра SiH показало, что возбужденное состояние  ${}^2\Delta$  этой молекулы имеет небольшой минимум на потенциальной кривой, поэтому достаточно надежное значение  $D_0(\text{SiH})$  может быть получено в результате короткой экстраполяции наблюдаемых колебательных уровней этого состояния. Соответствующее значение энергии диссоциации SiH в состоянии  ${}^2\Delta$  равно  $7840 \pm 2000$  см<sup>-1</sup>. Корреляция электронных состояний SiH с состояниями атомов Si и H была выполнена Маллиkenом [2982], который показал, что молекула SiH в основном состоянии  $X^2\Pi$  должна диссоциировать на атомы  $\text{Si}({}^3P) + \text{H}({}^2S)$ , а в возбужденном состоянии  ${}^2\Delta$  — на атомы  $\text{Si}({}^1D) + \text{H}({}^2S)$ . Найденному в работе [1372] значению энергии диссоциации SiH в состоянии  ${}^2\Delta$  и предложенной Маллиkenом корреляции электронных состояний SiH, Si и H соответствует энергия диссоциации SiH, равная  $25730 \pm 2000$  см<sup>-1</sup>, или

$$D_0(\text{SiH}) = 74 \pm 6 \text{ ккал/моль}$$

Это значение принимается в Справочнике; ему соответствует

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{SiH}, \text{ газ}) = 88,632 \pm 7,8 \text{ ккал/моль}$$

Шефер и Клемм [3604a] исследовали равновесие реакции взаимодействия водорода с кремнием. Однако установить, какой реакции соответствуют найденные давления водорода, авторам не удалось. Барроу и Дейч [650a] показали, что исследованная в работе [3604a] реакция не может быть реакцией образования SiH.

**SiF (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $X^2\Pi$  молекулы SiF приводит к значению  $D_0(\text{SiF}) = 111$  ккал/моль. Гейдон [1668] на основании ошибочных данных о типе первого возбужденного состояния молекулы SiF и неточных молекулярных постоянных SiF в этом состоянии, найденных Истером [1518], получил слишком низкое значение  $D_0(\text{SiF}) = 88$  ккал/моль. Ошибочность принятого Гейдоном значения  $D_0(\text{SiF})$  становится очевидной при сопоставлении с энергиями диссоциации CF и CH и средними энергиями связей в  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{CH}_4$ . Средняя энергия связи Si — F в  $\text{SiF}_4$  равна 139 ккал/моль, т. е. на 58% больше принятого Гейдоном значения  $D_0(\text{SiF})$ , в то время как средние энергии связей в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CF}_4$  значительно ближе к энергиям диссоциации CH и CF.

Исследование спектра SiF, выполненное Джонсом и Барроу [2257], показало, что первым возбужденным состоянием SiF является состояние  ${}^2\Sigma$ , а не  ${}^2\Pi$ , как полагал Гейдон [1668]. Сравнение значений  $D_0(\text{SiF})$ , найденных в результате линейной экстраполяции колебательных уровней различных наблюдаемых электронных состояний SiF, проведенное авторами работы [2257], показало, что значение  $136 \text{ ккал/моль}$  является верхним пределом энергии диссоциации SiF, а значение  $115 \text{ ккал/моль}$  — ее нижним пределом. Поэтому Джонс и Барроу [2257] рекомендуют в качестве наиболее вероятного значение

$$D_0(\text{SiF}) = 125 \pm 10 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в настоящем Справочнике. Этому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{SiF, газ}) = 4,5 \pm 11,2 \text{ ккал/моль}.$$

**SiF<sub>2</sub> (газ) и SiF<sub>3</sub> (газ).** Принятые в настоящем Справочнике значения теплоты образования SiF<sub>2</sub> и SiF<sub>3</sub>

$$\Delta H^\circ f_0(\text{SiF}_2, \text{ газ}) = -168 \pm 10 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{SiF}_3, \text{ газ}) = -250 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

были оценены по методу Карапетьянца. Вычисление основывалось на сравнении теплот образования рядов соединений: SiF<sub>4</sub> и SiF с SiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub> и SiCl, а также SiF<sub>4</sub> и SiF с CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub> и CF.

Принятым значениям соответствуют

$$D_0(\text{SiF}_2) = 316 \pm 11,2 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{SiF}_3) = 416,5 \pm 11,2 \text{ ккал/моль}.$$

**SiF<sub>4</sub> (газ).** Значения теплоты образования четырехфтористого кремния, приведенные в большинстве современных термохимических справочников, основаны на результатах измерений тепловых эффектов реакции растворения SiF<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub> в плавиковой кислоте, выполненных еще в прошлом веке. В работах Трюшо [4022, 4023] была измерена теплота растворения ( $-34,0 \text{ ккал/моль}$ ) газообразного четырехфтористого кремния в растворе плавиковой кислоты. Гунтц [1898] на основании собственных измерений теплоты растворения фтористого водорода, измеренной Томсеном [3981] теплоты растворения кремнезема в плавиковой кислоте и измеренной Аммерлем [1943] теплоты гидролиза SiF<sub>4</sub> нашел несколько отличное значение теплоты растворения, равное  $-33,5 \text{ ккал/моль}$ . Быховский и Россини [813] на основании этих данных вычислили значение  $\Delta H^\circ f_{291}(\text{SiF}_4, \text{ газ}) = -363 \text{ ккал/моль}$ . Пересчет этой величины с использованием уточненных значений теплоты образования кварца и других входящих в цикл теплот реакций привел к значениям  $-370 \text{ ккал/моль}$  [3508],  $-370,8 \text{ ккал/моль}$  [3532] и  $-373 \text{ ккал/моль}$  [420]. Однако эти величины малонадежны, поскольку калориметрическая техника измерений в работах [4022, 4023, 1898, 3981, 1943] не отвечает современным требованиям. Кроме того, в этих работах нет сведений о чистоте исходных веществ, о концентрации продуктов реакции, а также об условиях проведения опытов.

Вартенберг и Шютте [4171] измерили теплоту непосредственного взаимодействия кремния с элементарным фтором и нашли  $\Delta H^\circ f_{293}(\text{SiF}_4, \text{ газ}) = -359,7 \pm 2,6 \text{ ккал/моль}$ . Вследствие больших трудностей, возникающих при проведении сжигания в элементарном фторе (аналогией в этом отношении может служить углерод, для которого результаты измерения теплоты непосредственного сжигания во фторе оказались явно ошибочными), погрешность величины, полученной Вартенбергом и Шютте, может быть значительно больше, чем указывают авторы работы. В частности, Рысс [353, 354, 356] показал, что найденная таким методом теплота образования может оказаться значительно заниженной вследствие образования Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> и что правильное значение должно составлять  $370-373 \text{ ккал/моль}$ .

Наиболее точное определение теплоты образования четырехфтористого кремния было выполнено Воробьевым, Колесовым и Скуратовым [34, 39, 129, 129a]. Эти авторы измерили теплоту реакции разложения четырехфтористого кремния (избыток) металлическим натрием и нашли  $\Delta H_{298,15} = -174,1 \pm 1,4 \text{ ккал/моль}$ . Реакция проводилась в калориметрической

бомбе с подвижным электродом и инициировалась электрической дугой. Приняв на основании литературных данных значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,16}(\text{NaF, крист.}) = -136, 17 \text{ ккал/моль}$ , авторы работы [34, 129a] нашли теплоту образования четырехфтористого кремния  $-370,6 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ . Пересчет этого значения с учетом принятого в Справочнике значения теплоты образования фтористого натрия приводит к значению  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{SiF}_4, \text{газ}) = -372,3 \text{ ккал/моль}$ .

Воробьев, Колесов и Скуратов [39, 129, 129a] измерили также тепловой эффект реакции растворения четырехфтористого кремния в 19%-ной плавиковой кислоте и нашли  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15} = -34,02 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$ . Отсюда, используя термодинамический цикл, включающий теплоту растворения кварца в плавиковой кислоте, было найдено значение  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{SiF}_4, \text{газ}) = -372,3 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ . Кроме того, в работах [129, 129a] были измерены теплоты растворения четырехфтористого кремния в воде и 0,4%-ной плавиковой кислоте и найдено соответственно  $-22,56 \pm 0,03$  и  $-33,79 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}$ . По этим данным может быть вычислена теплота образования четырехфтористого кремния, равная  $-372,9 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ .

На основании измерений Воробьева, Колесова и Скуратова [34, 39, 129, 129a] в Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15}(\text{SiF}_4, \text{газ}) = -372,5 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению соответствует

$$D_0(\text{SiF}_4) = 556,168 \pm 5,5 \text{ ккал/моль}.$$

**SiCl (газ).** Линейная экстраполяция известных колебательных уровней основного состояния  $X^2\Pi$  молекулы SiCl приводит к значению  $D_0(\text{SiCl}) = 92 \text{ ккал/моль}$ , которое принимается Герцбергом [2020] и в справочнике [649]. Гейдон [1668] уменьшает это значение на 20% и рекомендует значение  $D_0(\text{SiCl}) = 76 \pm 12 \text{ ккал/моль}$ .

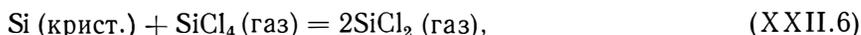
Сопоставление энергий диссоциации CF, CCl и SiF со средними энергиями связей в молекулах CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> и SiF<sub>4</sub> свидетельствует, что значение, рекомендованное Герцбергом, более достоверно. В Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{SiCl}) = 92 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

Этому значению соответствует

$$\Delta H^\circ_f{}_{0}(\text{SiCl, газ}) = 47,55 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

**SiCl<sub>2</sub> (газ).** Шефер и Никль [3601] измерили статическим методом парциальное давление SiCl<sub>2</sub>, образующегося в результате реакции



и по зависимости логарифма константы равновесия этой реакции от температуры в интервале 1500—1540° К нашли тепловой эффект реакции  $\Delta H_{1500} = 75,2 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствует  $\Delta H_0 = 79,8 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ_f{}_{0}(\text{SiCl}_2, \text{газ}) = -35,3 \text{ ккал/моль}$ .

Пересчет полученных Шефером и Никлем результатов с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических свойств компонентов реакции (XXII.6) приводит к величине  $\Delta H_0 = 75,6 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ_f{}_{0}(\text{SiCl}_2, \text{газ}) = -38 \text{ ккал/моль}$ . Авторы работы [3601] полагают, что погрешность измерения логарифмов констант равновесия реакции (XXII.6) составляет  $\pm 0,4$ , чему соответствует ошибка в значении теплового эффекта реакции  $\pm 3 \text{ ккал/моль}$ .

Антипин и Сергеев [74] определили значения констант равновесия образования SiCl<sub>2</sub> в более сложных условиях. В этой работе над элементарным кремнием пропускался ток хлора и образующийся SiCl<sub>4</sub> при температурах выше 1000° С вступал в реакцию с избытком кремния. По соотношению между Si и Cl в сублимате были вычислены константы равновесия реакции (XXII.6) в интервале 1273—1673° К. Проведенный расчет показал, что этим константам соответствует теплота реакции  $69,9 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ_f{}_{0}(\text{SiCl}_2, \text{газ}) = -40,7 \text{ ккал/моль}$ . Нужно отметить, что в работе Шефера и Никля [3601] в противоположность ра-

<sup>1</sup> Небольшое отличие приведенных в Справочнике значений теплоты образования SiF<sub>4</sub> от вычисленных Воробьевым и др. [129a] на основании измеренных теплот растворения объясняется несколько различающимися значениями теплоты образования кварца, использованными при проведении расчетов.

боте Антипина и Сергеева [74] было установлено, что в исследованной ими системе не протекают в заметной степени какие-либо побочные реакции.

Оценка теплоты образования  $\text{SiCl}_2$  по методу Карапетьянца, основанная на принятых в Справочнике теплотах образования  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2$  и  $\text{CCl}$ , приводит к  $\Delta H^\circ f_0(\text{SiCl}_2, \text{газ}) = -43$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{SiCl}_2, \text{газ}) = -38 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное по найденным Шефером и Никлем [3601] значениям констант равновесия реакции (XXII.6). Значение, вычисленное по результатам измерений Антипина и Сергеева [74], совпадает с принятым в пределах погрешности. Принятому значению теплоты образования  $\text{SiCl}_2$  соответствует

$$D_0(\text{SiCl}_2) = 206,1 \pm 5,5 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{SiCl}_3$  (газ).** Принятое значение теплоты образования радикала  $\text{SiCl}_3$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{SiCl}_3, \text{газ}) = -87 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

было оценено по методу Карапетьянца на основании значений теплот образования  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_2$  и  $\text{CCl}$ . Этому значению соответствует

$$D_0(\text{SiCl}_3) = 283,65 \pm 11 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{SiCl}_4$  (газ).** Теплота образования четыреххлористого кремния может быть найдена по результатам измерений теплоты его гидролиза и теплоты сгорания кремния в хлоре.

Труст и Отфей [4019, 4020] измерили теплоту сгорания аморфного кремния в хлоре с образованием жидкого четыреххлористого кремния и нашли  $\Delta H = -157,6$  ккал/моль. Пересчет этих данных с учетом изменившегося атомного веса кремния приводит к величине  $\Delta H = -158,1$  ккал/моль. Бертло [778] пересмотрел данные Труста и Отфея и после внесения некоторых калориметрических поправок получил  $\Delta H = -150,1$  ккал/моль. Однако это исправление нельзя признать обоснованным: аналогичное исправление полученного Трустом и Отфеем значения теплоты сгорания бора в хлоре (см. стр. 747) привело к неверным результатам. Используя найденные Трустом и Отфеем значения теплоты сгорания кремния в хлоре и учитывая теплоту превращения аморфного кремния в кристаллический [3508], авторами Справочника была вычислена величина  $\Delta H^\circ f_{293}(\text{SiCl}_4, \text{жидк.}) = -157,1$  ккал/моль. Результаты измерений Труста и Отфея [4019, 4020] нельзя считать надежными.

Теплота реакции гидролиза



измерялась Трустом и Отфеем [4019, 4020], Бертло [778], Томсенom [3981], Ротом и Шварцем [3531] и Андриановым и Павловым [73]. В этих работах были получены значения теплоты гидролиза, равные соответственно  $-70,0$ ,  $-69,7$ ,  $-69,3$ ,  $-70,1$  и  $-76,6$  ккал/моль [813]. Наиболее достоверны результаты измерений Рота и Шварца [3531]. На основании значения теплоты перехода кварца в коллоидную модификацию [3508] и результатов измерений Рота и Шварца было вычислено значение  $\Delta H^\circ f_{293}(\text{SiCl}_4, \text{жидк.}) = -158,1$  ккал/моль.

Теплота испарения четыреххлористого кремния  $\Delta H_v = 7,0$  ккал/моль была принята по данным справочника [3508]. Отсюда для теплоты образования газообразного  $\text{SiCl}_4$  получаем значение

$$\Delta H^\circ f_{293,15}(\text{SiCl}_4, \text{газ}) = -151 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в Справочнике. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{SiCl}_4) = 375,672 \pm 5,1 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{SiN}$  (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $X^2\Sigma$  молекулы  $\text{SiN}$  приводит к значению  $D_0(\text{SiN}) = 143$  ккал/моль. Графическая экстраполяция известных колебательных уровней состояния  $B^2\Sigma$  молекулы  $\text{SiN}$ , выполненная Гейдоном

[1668] в предположении, что диссоциационному пределу в этом состоянии соответствуют  $\text{Si}(^1D) + \text{N}(^4S)$ , приводит к значению  $D_0(\text{SiN}) = 101,5 \text{ ккал/моль}$ . Гейдон [1668] рекомендует несколько большее значение

$$D_0(\text{SiN}) = 104 \pm 9 \text{ ккал/моль},$$

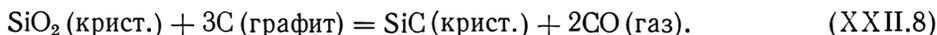
которое принимается в настоящем Справочнике. Этому значению соответствует

$$\Delta H^\circ_f(\text{SiN, газ}) = 119,536 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

**SiC (крист.).** Микстер [2926] измерил теплоты сгорания графита, кремния и карбида кремния в перекиси натрия и по этим данным вычислил теплоту образования карбида кремния  $\Delta H^\circ_f_{298,15} = -3 \text{ ккал/моль}$ . Наличие побочных реакций и неточный анализ продуктов сгорания снижают ценность этой работы. Руфф и Григер [3553] провели повторное измерение этим же методом и, устранив некоторые погрешности, допущенные в работе [2926], нашли значение  $-26,7 \pm 2,1 \text{ ккал/моль}$ , которое было принято рядом авторов обзоров и справочников. Однако, несмотря на принятые Руффом и Григером предосторожности, использованный ими метод сжигания в перекиси натрия нельзя считать надежным.

Вартенберг и Шютте [4171] определили теплоты сгорания карбида кремния, кремния и углерода во фторе и по этим данным нашли теплоту образования карбида кремния  $-31 \pm 6 \text{ ккал/моль}$ . Это значение также не может считаться надежным, так как найденные Вартенбергом и Шютте теплоты сгорания кремния и углерода во фторе значительно отличаются от наиболее точных современных данных.

Значение теплоты образования SiC может быть вычислено на основании измеренных Бруннером [998] констант равновесия реакции



Найденным в этой работе значениям константы равновесия соответствуют теплота реакции  $\Delta H_0 = 147 \pm 8 \text{ ккал/моль}$  и теплота образования  $\Delta H^\circ_f(\text{SiC, крист.}) = -7 \pm 8 \text{ ккал/моль}^1$ .

Наиболее точное значение теплоты образования карбида кремния может быть вычислено по измеренным Хамфри, Тоддом, Кухлиным и Кингом [2158] (работа цитируется по [3434]), теплотам сгорания кубической ( $7248,7 \text{ кал/г}$ ) и гексагональной ( $7276,1 \text{ кал/г}$ ) модификаций карбида кремния в кислороде. Полагая, что при сгорании SiC образуется в основном кристобалит, как это имеет место при сгорании элементарного кремния [2157], для гексагональной модификации находим значение

$$\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{SiC, гексагон.}) = -11,8 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение принимается в Справочнике.

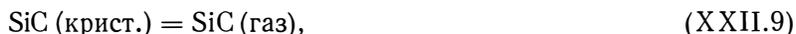
Результаты измерений константы равновесия реакции (XXII.8), полученные в работе [998], приводят к значению, совпадающему в пределах погрешностей с принятым.

**SiC (газ.).** Руфф и Коншак [3556] исследовали испарение карбида кремния в интервале  $2673\text{—}2990^\circ\text{K}$  методом определения температур кипения. Предполагая, что продуктами испарения являются Si (газ) и SiC (газ), они вычислили количество SiC (крист.), испаряющегося в виде SiC (газ) и с разложением на C (графит) и Si (газ). По этим данным с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических свойств было вычислено значение теплоты сублимации SiC, равное  $143 \text{ ккал/моль}$ .

Масс-спектрометрическое исследование состава паров карбида кремния, выполненное Дровартом, Де-Мария и Инграмом [1406] ( $2149\text{—}2316^\circ\text{K}$ ), показало, что, помимо газообразного кремния, основными продуктами испарения являются  $\text{Si}_2\text{C}$  и  $\text{SiC}_2$ , а парциальное давление SiC составляет менее 0,001 от суммы парциальных давлений  $\text{Si}_2\text{C}$  и  $\text{SiC}_2$ . Поэтому результаты измерений Руффа и Коншака не могут быть использованы для вычисления пра-

<sup>1</sup> Это значение вычислено с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических свойств компонентов реакции (XXII.8). Бруннер [998] по зависимости логарифма константы равновесия этой реакции от температуры нашел резко отличающееся значение  $\Delta H^\circ_f_{293} = -43,5 \text{ ккал/моль}$ .

вильного значения теплоты сублимации SiC. В работе Дроварта и др. [1406] были найдены значения парциальных давлений SiC в парах карбида кремния и вычислено значение теплоты сублимации



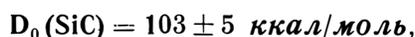
равное  $\Delta H_{s0} = 197 \pm 5$  ккал/моль, которому соответствует  $D_0(\text{SiC}) = 95 \pm 8$  ккал/моль. Пересчет, основанный на принятых в настоящем Справочнике значениях термодинамических свойств, привел к значениям  $\Delta H_{s0} = 190$  ккал/моль и  $D_0(\text{SiC}) = 102$  ккал/моль.

Дроварт и др. нашли также значения констант равновесия реакции



Помимо собственных результатов они использовали результаты измерений давления насыщенных паров одноатомного углерода из работы [3894] и по этим данным вычислили значение  $D_0(\text{SiC}) = 103 \pm 5$  ккал/моль. Расчет с использованием значений термодинамических функций из настоящего Справочника привел к значению  $D_0(\text{SiC}) = 104$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение энергии диссоциации

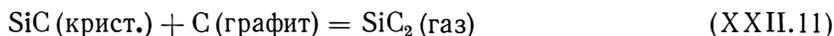


являющееся средним между двумя значениями, вычисленными по данным Дроварта и др. [1406]. Этому значению соответствуют

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{SiC, газ}) = 177,585 \pm 7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s0}(\text{SiC, крист.}) = 189,158 \pm 8 \text{ ккал/моль}.$$

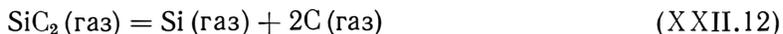
**SiC<sub>2</sub> (газ).** Дроварт, Де-Мария и Инграм [1406] определили масс-спектрометрическим методом состав и парциальные давления продуктов испарения карбида кремния. Основными продуктами испарения оказались Si (газ), SiC<sub>2</sub> (газ) и Si<sub>2</sub>C (газ). По зависимости ионного тока SiC<sub>2</sub><sup>+</sup> от температуры Дроварт и др. нашли для теплового эффекта реакции



значение  $\Delta H_{2000} = 173 \pm 5$  ккал/моль, чему соответствует  $D_0(\text{SiC}_2) = 286 \pm 7$  ккал/моль.

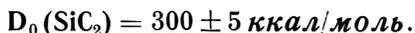
По абсолютным значениям парциального давления SiC<sub>2</sub> Дроварт и др. [1406] нашли тепловой эффект реакции (XXII.11) равным  $168 \pm 5$  ккал/моль, или  $D_0(\text{SiC}_2) = 294$  ккал/моль. Пересчет этих значений с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций компонентов этой реакции приводит к значениям  $\Delta H_0 = 160,3$  ккал/моль и  $D_0(\text{SiC}_2) = 300,6$  ккал/моль.

Дроварт и др. [1406] вычислили также из экспериментальных данных значения константы равновесия реакции



и для теплового эффекта этой реакции нашли  $D_0(\text{SiC}_2) = 302$  ккал/моль. Пересчет, основанный на термодинамических свойствах, принятых в настоящем Справочнике, привел к совпадающему значению.

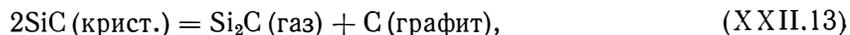
Отдавая предпочтение величинам, вычисленным на основании парциальных давлений продуктов испарения, в Справочнике принимается



Этому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{SiC}_2, \text{газ}) = 150,17 \pm 7 \text{ ккал/моль}.$$

**Si<sub>2</sub>C (газ).** В результате масс-спектрометрического исследования испарения карбида кремния (см. разделы по SiC<sub>2</sub> и SiC) Дроварт, Де-Мария и Инграм [1406] нашли зависимость ионного тока Si<sub>2</sub>C<sup>+</sup> от температуры и вычислили значение теплового эффекта реакции



Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин кремния и его соединений

| Вещество          | Состояние     | $D_0$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|-------------------|---------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Si                | Крист.        | 111 000 <sup>a</sup>       | 0                    | 0                           | 0                           | 747                            | 770                            |
| Si                | Газ           | —                          | 111 000              | 112 031                     | 112 035                     | 1778                           | 1805                           |
| Si <sub>2</sub>   | »             | 74 000                     | 148 000              | 148 873                     | 148 881                     | 2367                           | 2421                           |
| SiO               | »             | 191 987                    | -22 000              | -21 720                     | -21 725                     | 2047                           | 2083                           |
| SiO <sub>2</sub>  | Кварц         | 135 000 <sup>a</sup>       | -208 812             | -209 995                    | -210 000                    | 1604                           | 1657                           |
| SiO <sub>2</sub>  | Газ           | 302 786                    | -73 812              | -74 175                     | -74 180                     | 2424                           | 2477                           |
| SiH               | »             | 74 000                     | 88 632               | 89 043                      | 89 039                      | 2150                           | 2186                           |
| SiF               | »             | 125 000                    | 4 500                | 4 937                       | 4 935                       | 2220                           | 2260                           |
| SiF <sub>2</sub>  | »             | 316 000                    | -168 000             | -168 270                    | -168 280                    | 2550                           | 2601                           |
| SiF <sub>3</sub>  | »             | 416 500                    | -250 000             | -250 884                    | -250 896                    | 2973                           | 3041                           |
| SiF <sub>4</sub>  | »             | 556 168                    | -371 168             | -372 489                    | -372 500                    | 3572                           | 3660                           |
| SiCl              | »             | 92 000                     | 47 550               | 48 046                      | 48 045                      | 2319                           | 2362                           |
| SiCl <sub>2</sub> | »             | 206 100                    | -38 000              | -38 062                     | -38 066                     | 2838                           | 2898                           |
| SiCl <sub>3</sub> | »             | 283 650                    | -87 000              | -87 322                     | -87 322                     | 3655                           | 3739                           |
| SiCl <sub>4</sub> | »             | 375 672                    | -150 472             | -151 000                    | -150 997                    | 4525                           | 4633                           |
| SiN               | »             | 104 000                    | 119 536              | 119 822                     | 119 818                     | 2051                           | 2088                           |
| SiC               | Крист., гекс. | 189 158 <sup>a</sup>       | -11 573              | -11 799                     | -11 800                     | 746                            | 777                            |
| SiC               | Газ           | 103 000                    | 177 585              | 178 997                     | 179 018                     | 2384                           | 2437                           |
| SiC <sub>2</sub>  | »             | 300 000                    | 150 170              | 151 450                     | 151 463                     | 2477                           | 2531                           |
| Si <sub>3</sub> C | »             | 255 000                    | 136 585              | 137 549                     | 137 554                     | 2683                           | 2743                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.

равное  $\Delta H_{2000} = 170 \pm 5$  ккал/моль, чему соответствует  $D_0(\text{Si}_2\text{C}) = 241 \pm 10$  ккал/моль. Расчет теплового эффекта реакции (XXII.13), выполненный авторами работы [1406] на основании измеренного парциального давления Si<sub>2</sub>C и значений термодинамических функций компонентов этой реакции, привел к значениям  $\Delta H_0 = 181 \pm 5$  ккал/моль и  $D_0(\text{Si}_2\text{C}) = 234$  ккал/моль. Расчет по значениям термодинамических функций, принятым в настоящем Справочнике, привел к значительно отличающимся значениям  $\Delta H_0 = 160,5$  ккал/моль и  $D_0(\text{Si}_2\text{C}) = 254$  ккал/моль<sup>1</sup>.

Используя найденные значения парциальных давлений Si и Si<sub>2</sub>C, Дроварт и др. [1406] нашли также значение константы равновесия реакции



и энергию диссоциации  $D_0(\text{Si}_2\text{C}) = 250$  ккал/моль. Пересчет этих данных по значениям термодинамических функций компонентов реакции (XXII.14), принятым в настоящем Справочнике, привел к несколько большему значению, равному 255 ккал/моль.

В Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{Si}_2\text{C}) = 255 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное на основании измеренных Дровартом и др. [1406] парциальных давлений продуктов испарения карбида кремния. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{Si}_2\text{C}, \text{газ}) = 136,585 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> Расхождение значений термодинамических величин SiC, SiC<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>C, вычисленных авторами настоящего Справочника по данным Дроварта и др. [1406] и приведенных в оригинальной работе, по-видимому, объясняется неверными значениями термодинамических свойств SiC (крисст.), использованными в работе [1406].

## БОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(B, B<sub>2</sub>, BO, BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BH, HBO, HBO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, BF, BF<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, FBO, BCl, BCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, BN)

В настоящей главе рассматриваются бор и некоторые его соединения с кислородом, водородом, фтором, хлором и азотом.

Элементарный бор известен в нескольких кристаллических модификациях [2086, 2687а, 3918а] и в аморфном состоянии. Температуры и теплоты полиморфных превращений кристаллических модификаций бора не определялись, поэтому в Справочнике полиморфизм кристаллического бора не рассматривается. Данные, приведенные в тексте и в таблице II тома, относятся к  $\alpha$ -ромбодрической модификации, устойчивой при температурах до 1000° К.

Насыщенные пары бора состоят из атомов бора и двухатомных молекул B<sub>2</sub>, которые наблюдались при масс-спектрометрических исследованиях паров бора. Термодинамические свойства одноатомного и двухатомного бора рассматриваются в настоящем Справочнике. Следует отметить, что хотя при масс-спектрометрических исследованиях состава паров бора не были обнаружены молекулы с числом атомов более двух, расхождения между результатами определения давления паров бора методом Кнудсена и масс-спектрометрическим методом, аналогичные тем, которые имели место при исследованиях теплоты сублимации углерода, указывают на возможность существования таких молекул, обладающих низкими коэффициентами испарения (см. стр. 732).

До последнего времени в литературе имелись достаточно достоверные данные о существовании только двух кислородных соединений бора — ее окиси B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и одноокиси BO. Высказывались также предположения о возможности существования димера окиси бора B<sub>4</sub>O<sub>6</sub> [1523, 376, 8]. В связи с этим в первом издании настоящего Справочника были рассмотрены три кислородных соединения бора: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (крист., жидк., газ), B<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (газ) и BO (газ). Масс-спектрометрические [2171, 2, 3, 4], эффузионные [3611, 3612] и спектроскопические [52, 52а, 54, 351б, 4238] исследования, выполненные в течение 1957—1960 гг., позволили существенно расширить и уточнить состав соединений бора с кислородом, существующих в газообразном состоянии. Прежде всего детальные масс-спектрометрические и эффузионные измерения показали отсутствие молекул B<sub>4</sub>O<sub>6</sub> в парах над окисью бора. В то же время определения состава паров окиси бора в восстановительных условиях (смесь B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+B) привели к выводу, что в этих условиях при температурах до 3000° К основным соединением, присутствующим в парах, является не молекула BO, а ее димер B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Тщательное исследование спектров паров окиси бора, нагреваемой в атмосфере различных газов, привело к выводу, что хорошо известные «флюктуационные полосы», появляющиеся в спектрах паров в окислительных условиях, принадлежат молекуле BO<sub>2</sub> [54, 289а, 293б]. Предположение о существовании в газообразном состоянии молекул двуокиси бора BO<sub>2</sub> в дальнейшем получило подтверждение в результате исследований спектров пламен, содержащих бор [2329а], и взрывов смесей различных соединений бора с кислородом [351б]. Вместе с тем следует отметить, что предварительные попытки обнаружить молекулы BO<sub>2</sub> при исследовании масс-спектров паров окиси бора в окислительных условиях, предпринятые в работе [10а], не привели к положительным результатам.

Таким образом, в настоящее время установлено существование четырех газообразных соединений бора с кислородом: BO, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и BO<sub>2</sub>; все эти соединения рассматриваются в настоящем Справочнике.

Детальное исследование состава и стабильности соединений бора с кислородом в конденсированном состоянии не проводилось. Высказывались предположения, что кроме хорошо известной окиси бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существующей в кристаллическом и аморфном состояниях, воз-

можно образование субокислов бора (см. [356a]). Так, в работе [3612] приводятся косвенные доказательства того, что образование субокислов бора в твердом состоянии возможно при нагревании смеси окиси бора с бором<sup>1</sup>. Однако, поскольку вопрос о термодинамической стабильности субокислов бора в конденсированном состоянии пока остается открытым и в литературе нет никаких данных по термодинамическим свойствам этих соединений, в настоящем Справочнике рассматривается только одно кислородное соединение бора в конденсированном состоянии —  $B_2O_3$ .

Бор образует большое число разнообразных соединений с водородом; все эти соединения нестабильны уже при умеренных температурах, особенно в присутствии окислителей. В Справочник включено только простейшее соединение этого класса — моногидрид бора  $BH_3$ .

В системе бор — кислород — водород в конденсированном состоянии известно два соединения: метаборная кислота  $HBO_2$  и ортоборная кислота  $H_3BO_3$ <sup>2</sup>. При нагревании оба эти соединения разлагаются на пары воды и окись бора уже при температурах порядка 400—500° К, в связи с этим они не рассматриваются в настоящем Справочнике. Исследования летучести окиси бора в парах воды позволили ряду исследователей предположить существование борных кислот, стабильных в газообразном состоянии. Термодинамические расчеты, выполненные в 1955 г. Медведевым [295], также привели к выводу, что метаборная кислота в газообразном состоянии является весьма стабильным соединением при высоких температурах. В связи с этим в число соединений бора, рассматриваемых в первом издании настоящего Справочника, была включена газообразная  $HBO_2$ . Хотя новые исследования (см. стр. 742) привели к выводу, что стабильность  $HBO_2$  при высоких температурах ниже, чем это можно было ожидать на основании расчетов, выполненных в работе [295], это соединение бора остается наиболее стабильным в системе бор — кислород — водород в широкой области температур и давлений.

В литературе [2773, 752, 1515] приводились данные о существовании димера  $(HBO_2)_2$  (газ). Однако впоследствии эти данные не подтвердились. В последних работах [2853б, 3368б, 3369а] было показано существование небольших количеств (около 1% при 1000—1500° К) тримерных молекул  $(HBO_2)_3$ . Можно ожидать, что при более высоких температурах концентрация тримера должна стать еще меньшей.

В настоящем Справочнике, помимо  $HBO_2$ , рассматриваются еще два газообразных соединения этой системы:  $H_3BO_3$  и  $HBO$ . Стабильность ортоборной кислоты при высоких температурах существенно ниже, чем метаборной кислоты, однако при умеренных температурах и высоких давлениях паров воды  $H_3BO_3$  (газ) может стать основным компонентом рассматриваемой системы. Экспериментальные данные о существовании молекул  $HBO$  в литературе отсутствуют, однако ее образование при высоких температурах можно ожидать по аналогии с изоэлектронной молекулой  $HCN$ , играющей существенную роль в системе углерод — азот — водород при высоких температурах.

В целом приведенные в настоящем Справочнике данные для соединений систем бор — кислород и бор — кислород — водород существенно более полны по сравнению с другими справочниками и обзорами. Однако погрешности таблиц термодинамических свойств ряда веществ слишком велики для проведения точных расчетов равновесия химических реакций, в которых участвуют эти соединения. Это относится прежде всего к таким соединениям, как  $B_2O_3$ ,  $B_2O_2$  и  $H_3BO_3$  в газообразном состоянии.

Из газообразных соединений систем бор — фтор и бор — хлор в Справочнике рассмотрены  $BF$ ,  $BF_2$ ,  $BF_3$  и  $BCl$ ,  $BCl_2$  и  $BCl_3$ . Экспериментальных доказательств стабильности молекул  $BF_2$  и  $BCl_2$  в литературе не имеется<sup>3</sup>. Эти соединения были включены в Справочник по аналогии с соединениями алюминия. В литературе имеются данные о существовании  $B_2F_4$  и  $B_2Cl_4$  (см., например, [1558а, 1888а]), а также соединений  $BFCl_2$  и  $BCl_2F$  [2068а]. Эти соединения в Справочнике не рассматриваются.

<sup>1</sup> В случае кислородных соединений алюминия в аналогичных условиях было установлено (см. стр. 750) существование в конденсированном состоянии одноокиси  $AlO$  и полуокиси алюминия  $Al_2O$ .

<sup>2</sup> Тетраборная кислота  $H_2B_4O_7$  в свободном виде не существует, известны только ее соли.

<sup>3</sup> Отмеченные в масс-спектрометрических исследованиях [2782а, 2570, 2483а] ионы  $BF_2^+$  и  $BCl_2^+$  получались при диссоциативной ионизации молекул  $BF_3$  и  $BCl_3$  и, следовательно, не могут рассматриваться как доказательство существования молекул  $BF_2$  и  $BCl_2$ .

Сведения о соединениях системы бор — кислород — фтор в литературе отсутствуют. В Справочник включено простейшее соединение этой системы FBO, существование которого представляется вероятным по аналогии с изоэлектронной молекулой FCN, а также исходя из общих представлений о строении молекул.

Из соединений бора с азотом в Справочник включен нитрид бора, для которого приводятся данные как для конденсированного, так и для газообразного состояния. Следует отметить низкую стабильность нитрида бора в газообразном состоянии.

Общие сведения о химических и физических свойствах бора и его соединений и сплавов можно найти в монографии Самсонова, Марковского, Жигача и Валяшко [356а].

## § 91. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**В.** Атом бора в основном состоянии  ${}^2P$  имеет электронную конфигурацию  $1s^22s^22p$ . При возбуждении  $2p$ -электрона возникает группа состояний  $L = 1$ , ионизационный предел которой равен  $66\,930\text{ см}^{-1}$  относительно нижнего состояния  ${}^2P_{1/2}$ . Энергии возбуждения состояний этой группы велики: первое возбужденное состояние  $1s^22s^23s^2S$  имеет энергию около  $40\,040\text{ см}^{-1}$ , а второе возбужденное состояние  $1s^22s^23p^2P$  до настоящего времени экспериментально не наблюдалось. В табл. 207 приведены состояния этой группы с энергиями возбуждения ниже  $50\,000\text{ см}^{-1}$ . Там же приведено состояние  $2s2p^2{}^4P$ ; поскольку в спектре бора не наблюдались интеркомбинационные переходы, энергия этого состояния принята по оценке Эдлена на основании данных для  $C^+$  и  $N^{++}$  (см. [2941]).

Таблица 207

Уровни энергии атома бора

| Номер уровня | Состояние                |               | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|---------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм          |                    |                           |
| 0            | $1s^22s^22p$             | ${}^2P_{1/2}$ | 2                  | 0                         |
| 1            | $1s^22s^22p$             | ${}^2P_{3/2}$ | 4                  | 16                        |
| 2            | $1s^22s^2p^2$            | ${}^4P$       | 12                 | $28\,800^a$               |
| 3            | $1s^22s^23s$             | ${}^2S$       | 2                  | 40 040                    |
| 4            | $1s^22s^23p$             | ${}^2P$       | 10                 | 47 857                    |
|              | $1s^22s^2p^2$            | ${}^2D$       |                    |                           |

<sup>a</sup> Оценка

**В<sub>2</sub>.** Сведения о спектре молекулы  $B_2$  исчерпываются данными, полученными Дугласом и Герцбергом [1376, 1374], которые наблюдали систему полос  $B_2$  в области  $3200\text{ \AA}$  в спектре испускания неконденсированного ряда в гелии со следами  $BCl_3$ . Эта система на основании анализа тонкой структуры полос, распределения интенсивности в полосах и анализа электронных состояний молекулы  $B_2$  была отнесена к переходу  ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ . В работе [1374] Дуглас и Герцберг приняли, что нижнее состояние ( ${}^3\Sigma_g^-$ ) этой системы полос является основным электронным состоянием молекулы  $B_2$ . Это предположение согласуется с предсказанием Малликена [2983] о возможных типах основного электронного состояния молекулы  $B_2$  и подтверждается проведенным Дугласом и Герцбергом сравнением частот колебаний и межатомных расстояний двухатомных молекул, образованных элементами второго периода, в их основных электронных состояниях <sup>1</sup>.

В то же время квантово-механические расчеты Паджетта и Гриффинга [3162] привели к выводу, что основным электронным состоянием молекулы  $B_2$  должно быть состояние  ${}^5\Sigma_u^-$ . Однако вследствие принятых упрощений расчеты этих авторов не исключают возможность того, что основным электронным состоянием  $B_2$  является  ${}^3\Sigma_g^-$  или  ${}^3\Pi_u$ . Окончательное решение вопроса о типе основного состояния молекулы  $B_2$  станет возможно только после исследования ее спектра поглощения.

В настоящем Справочнике в согласии с рекомендацией Дугласа и Герцберга [1374] принимается, что основным электронным состоянием молекулы  $B_2$  является состояние  ${}^3\Sigma_g^-$ .

<sup>1</sup> Применение метода молекулярных орбит для анализа электронных состояний молекулы  $B_2$  позволило Малликену показать, что основным электронным состоянием молекулы  $B_2$  может быть одно из следующих состояний:  ${}^3\Sigma_g^-$ ,  ${}^3\Pi_u$ ,  ${}^1\Sigma_u^+$  или  ${}^5\Sigma_u^-$ .

Колебательные постоянные молекулы  $B_2$  в состояниях  $X^3\Sigma_g^-$  и  $A^3\Sigma_u^-$ , принятые в настоящем Справочнике и приведенные в табл. 208, найдены Дугласом и Герцбергом [1374] при анализе колебательной структуры полос, образующих секвенции  $\Delta v = 0, 1$  с  $v' \leq 4$  и  $v'' \leq 3$ . Вращательные постоянные найдены в результате изучения тонкой структуры  $P$ - и  $R$ -ветвей полос  $0-0, 1-0$  и  $1-1$ .

Таблица 208

Принятые значения молекулярных постоянных  $B_2^{11}$ ,  $B^{11}O^{16}$ ,  $B^{11}N^1$ ,  $B^{11}F^{19}$ ,  $B^{11}Cl^{35}$ ,  $B^{11}N^{14}$

| Молекула        | Состояние       | $T_e$                 | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$     | $B_e$               | $\alpha_1$           | $D_0 \cdot 10^6$  | $r_e$              |
|-----------------|-----------------|-----------------------|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------|-------------------|--------------------|
|                 |                 | см <sup>-1</sup>      |                   |                    |                     |                      |                   | Å                  |
| $B_2^{11}$      | $X^3\Sigma_g^-$ | 0                     | 1051,3            | 9,4                | 1,212               | 0,014                | 5,35 <sup>a</sup> | 1,590              |
|                 | $A^3\Sigma_u^-$ | 30573,4               | 937,4             | 2,6                | 1,160               | 0,011                | 6,10 <sup>a</sup> | 1,625              |
| $B^{11}O^{16}$  | $X^2\Sigma$     | 0                     | 1885,44           | 11,769             | 1,7803              | 0,01648              | 6,29              | 1,2049             |
|                 | $A^2\Pi$        | 23958,85 <sup>b</sup> | 1260,415          | 10,935             | 1,4277              | 0,0196               | 7,06              | 1,3457             |
|                 | $B^2\Sigma$     | 43174,4               | 1280,69           | 10,59              | 1,5192              | 0,0210               | 8,4               | 1,304              |
| $B^{11}N^1$     | $X^1\Sigma$     | 0                     | 2366 <sup>b</sup> | 49 <sup>г</sup>    | 12,018              | 0,412                | 1220              | 1,2325             |
|                 | $a^3\Pi^d$      | 20000 <sup>e</sup>    | —                 | —                  | 12,667 <sup>ж</sup> | —                    | 1220              | 1,198 <sup>з</sup> |
|                 | $A^1\Pi$        | 23105,0               | 2344 <sup>и</sup> | 123 <sup>к</sup>   | 12,152              | 0,521 <sup>л</sup>   | 1410              | 1,221              |
|                 | $b^3\Sigma$     | 47060                 | —                 | —                  | 12,126 <sup>ж</sup> | —                    | 1280              | 1,220 <sup>з</sup> |
| $B^{11}F^{19}$  | $X^1\Sigma^m$   | 0                     | 1400,6            | 11,2 <sup>н</sup>  | 1,518               | 0,017                | 7,13 <sup>a</sup> | 1,262              |
|                 | $a^3\Pi^o$      | 35000 <sup>e</sup>    | 1323,64           | 9,40               | 1,412               | 0,0179               | —                 | 1,312              |
|                 | $A^1\Pi^p$      | 51151,4 <sup>p</sup>  | 1271,8            | 15,0 <sup>с</sup>  | 1,423               | 0,018                | 7,14 <sup>a</sup> | 1,304              |
| $B^{11}Cl^{35}$ | $X^1\Sigma$     | 0                     | 839,12            | 5,11               | 0,6838              | 0,00646              | 1,72              | 1,716              |
|                 | $A^1\Pi$        | 36750,92 <sup>т</sup> | 849,04            | 11,37 <sup>у</sup> | 0,7054              | 0,00820 <sup>ф</sup> | 1,60 <sup>х</sup> | 1,689              |
| $B^{11}N^{14}$  | $X^3\Pi$        | 0                     | 1514,6            | 12,3               | 1,666               | 0,025                | 8,1               | 1,281              |
|                 | $A^3\Pi$        | 27851                 | 1317,5            | 14,9               | 1,555               | 0,010                | 8,7               | 1,326              |

<sup>a</sup> Рассчитано по соотношению (I.36).

<sup>b</sup>  $A = 122,36$  см<sup>-1</sup>.

<sup>в</sup> Вычислено по соотношению (I.36).

<sup>г</sup> Вычислено по соотношению (I.38).

<sup>д</sup>  $A = 5,95$  см<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup> Оценка.

<sup>ж</sup> Приведено значение  $B_0$ .

<sup>з</sup> Приведено значение  $r_0$ .

<sup>и</sup> Вычислено на основании оцененного значения  $\omega_e(X^1\Sigma)$  и величины разности  $\omega'_e - \omega''_e$ , найденной в работе [523].

<sup>к</sup> Вычислено на основании оцененного значения  $\omega_e x_e(X^1\Sigma)$  и величины разности  $\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e$ , найденной в работе [523].

<sup>л</sup>  $\alpha_2 = -0,105$  см<sup>-1</sup>.

<sup>м</sup> В работе Онака [3141] приводятся следующие постоянные для  $X^1\Sigma$ -состояния:  $\omega_e = 1402,13$ ,  $\omega_e x_e = 11,84$ ,  $\omega_e y_e = 0,056$ ,  $B_e = 1,5107$ ,  $\alpha_1 = 0,0165$ ,  $\alpha_2 = -0,00015$ ,  $D_0 = 7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>,  $r_e = 1,2652$  Å.

<sup>н</sup>  $\omega_e y_e = +0,016$  см<sup>-1</sup>.

<sup>о</sup> В работе Барроу и др. [659] приведены следующие постоянные состояния  $a^3\Pi$  молекулы BF:  $\omega_e = 1323,86$ ,  $\omega_e x_e = 9,20$ ,  $\omega_e y_e = 0,047$ ,  $B_e = 1,4413$ ,  $\alpha_1 = 0,0158$ ,  $D_e = 6,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>,  $r_e = 1,3079$  Å,  $A = 24,25$  см<sup>-1</sup>.

<sup>п</sup> В работе Онака [3141] для состояния  $A^1\Pi$  молекулы BF найдены следующие постоянные:  $T_e = 51157,48$ ,  $\omega_e = 1264,96$ ,  $\omega_e x_e = 12,53$ ,  $\omega_e y_e = -0,242$ ,  $B_e^c = 1,4205$ ,  $B_e^d = 1,4207$ ,  $\alpha_1 = 0,0165$ ,  $\alpha_2 = -0,00057$ ,  $D_e = 7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>,  $r_e = 1,3047$  Å.

<sup>р</sup> Возможно существование состояния  $1^1\Sigma^-$  с энергией возбуждения, близкой к энергии состояния  $A^1\Pi$ .

<sup>с</sup>  $\omega_e y_e = 0,10$ ,  $\omega_e z_e = -0,017$  см<sup>-1</sup>.

<sup>т</sup> В схеме термов BCl должно существовать стабильное триплетное состояние  $a^3\Pi$ . Оценка энергии возбуждения этого состояния дает  $T_e(a^3\Pi) \sim 24\,000 \pm 3000$  см<sup>-1</sup>.

<sup>у</sup>  $\omega_e y_e = -0,100$ ,  $\omega_e z_e = -0,0271$  см<sup>-1</sup>.

<sup>ф</sup>  $\alpha_2 = 0,00050$  см<sup>-1</sup>.

<sup>х</sup>  $\beta_1 = 0,27 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.

В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] рекомендуются те же значения молекулярных постоянных  $B_2$ .

**ВО.** Основным электронным состоянием молекулы ВО является состояние  $X^2\Sigma^+$ . В результате изучения спектра ВО установлено существование трех возбужденных электронных состояний этой молекулы:  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma$  и  $C^2\Pi$ . Между четырьмя указанными состояниями наблюдались следующие переходы:  $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma$  в области 3100—12 000 Å ( $\alpha$ -система полос)<sup>1</sup>,  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  — в области 2000—3600 Å ( $\beta$ -система полос),  $B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$  — в области 4800—5800 Å и  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  — в области 1600—2100 Å.

В спектре ВО наиболее обстоятельно исследованы  $\alpha$ - и  $\beta$ -системы полос. Молекулярные постоянные ВО в состояниях  $X^2\Sigma^+$  и  $A^2\Pi$  определялись в работах [2226, 3614, 2235, 289] на основании анализа  $\alpha$ -системы полос. Шейб [3614] получил значения вращательных постоянных ВО в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , исследуя тонкую структуру полос 0—1, 0—2, 0—3 и 0—4. Спектр возбуждался в угольной дуге, в которую вводилась борная кислота, и регистрировался в первом порядке дифракционной решетки (дисперсия 1,98 Å/мм). Дженкинс и Мак-Келлар [2235] измерили и проанализировали большое число линий, образующих девять полос (0—0, 0—1, 0—2, 1—0, 1—1, 1—2, 2—0, 3—0, 4—0). Спектр возбуждался при введении  $\text{BCl}_3$  в атмосферу активного азота со следами кислорода и регистрировался на приборе с дисперсией 0,95 Å/мм. Точность измерения положения отдельных линий составляла 0,01 см<sup>-1</sup>. Найденные Дженкинсом и Мак-Келларом колебательные и вращательные постоянные ВО в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  были рекомендованы в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649] и принимаются в настоящем Справочнике (см. табл. 208). Мальцев, Кузяков и Татевский [289] заново рассчитали значения вращательных постоянных ВО по экспериментальным данным Шейба [3614] и Дженкинса и Мак-Келлара [2235]. При этом было показано, что расчет, выполненный ранее Шейбом, неточен. Найденные в работе [289] на основании данных Шейба значения вращательных постоянных ВО в состоянии  $X^2\Sigma$  ( $B_e = 1,77997$ ,  $\alpha_1 = 0,01536$ ,  $\alpha_2 = 0,00022$ ,  $D_e = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>,  $\beta = 0$ ), по-видимому, наиболее точны, так как Шейб наблюдал линии с более высокими значениями  $J$ , чем Дженкинс и Мак-Келлар. Однако уточнения, внесенные авторами работы [289], несущественны для целей настоящего Справочника.

Молекулярные постоянные ВО в состоянии  $B^2\Sigma$  были определены в результате исследований вращательной структуры полос  $\beta$ -системы, проведенных в работах [1475, 1477, 1631, 289, 2531]. Наиболее тщательные исследования  $\beta$ -системы выполнены Мальцевым, Кузяковым и Татевским [289] и Лагерквистом, Нилссоном и Вигарцем [2531]. Мальцев, Кузяков и Татевский получили полосы  $\beta$ -системы на приборе с дисперсией 2 Å/мм, применяя для возбуждения спектра разрядную трубку с горячим полым катодом. В результате анализа вращательной структуры полос 0—0, 0—1, 0—2, 0—3, 1—4, 1—5, 2—5, 2—6 и 3—4 авторы [289] нашли значения молекулярных постоянных ВО в состоянии  $B^2\Sigma$ , которые приведены в табл. 208.

Лагерквист, Нилссон и Вигарц [2531] также исследовали тонкую структуру девяти полос  $\beta$ -системы: 3—1, 2—0, 2—2, 1—0, 1—4, 0—0, 0—1; 0—2 и 0—3. Полосы наблюдались при возбуждении спектра в угольной дуге и регистрировались на приборе с дисперсией 1,3 Å/мм. Точность измерений для большинства линий составляла  $\pm 0,05$  см<sup>-1</sup>. В результате анализа были найдены вращательные и колебательные постоянные ВО в состоянии  $B^2\Sigma$ :  $T_e = 43174,05$ ,  $\omega_e = 1281,69$ ,  $\omega_e x_e = 10,66$ ,  $B_e = 1,5171$ ,  $\alpha = 0,0210$ ,  $D_e \sim 8,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>, которые незначительно отличаются от постоянных, найденных в работе [289].

Следует отметить, что в работе Лагерквиста, Нилссона и Вигарца [2531], дается сводка молекулярных постоянных ВО, в которой в качестве наиболее надежных колебательных и вращательных постоянных в основном состоянии рекомендуются постоянные, найденные авторами этой работы в результате анализа полос  $\beta$ -системы. Однако в работе [289] показано, что при одинаковой ошибке в определении длины волны линий в области  $\lambda \sim 2500$  Å ( $\beta$ -полосы) и  $\lambda \sim 5000$  Å ( $\alpha$ -полосы) ошибки в определении волновых чисел для линий  $\beta$ -полос примерно в четыре раза больше, чем для  $\alpha$ -полос. Поэтому постоянные основ-

<sup>1</sup> Полосы системы  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  в спектре поглощения наблюдались впервые в 1960 г. Трешем [3988 а] при импульсном фотолитезе  $\text{BCl}_3$  в присутствии кислорода и азота. Эти эксперименты подтверждают, что основным электронным состоянием молекулы ВО является состояние  $X^2\Sigma$ .

ного состояния, найденные в результате анализа полос  $\alpha$ -системы и приведенные в табл. 208, представляются более надежными, чем постоянные, полученные при анализе  $\beta$ -системы.

Помимо  $\alpha$ - и  $\beta$ -систем Малликен [2972] наблюдал в спектре ВО систему полос, расположенную в области 4800—5800 Å и отнесенную им к переходу  $B^2\Sigma - A^2\Pi$ . Анализ полос этой системы привел к колебательным постоянным ВО в состояниях  $B^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , которые хорошо согласуются с постоянными, найденными в результате изучения  $\alpha$ - и  $\beta$ -систем.

Кретъен [1100] при исследовании спектра ВФ обнаружил в вакуумном ультрафиолете в области 1700—1900 Å систему полос, которую он предположительно отнес к переходу  $C^2\Pi - X^2\Sigma$  молекулы ВО. Впоследствии Мальцев, Катаев и Татевский [288 а] применили в качестве источника возбуждения спектра ВО горячий полый катод. Это позволило им получить в ультрафиолете, помимо полос, наблюдавшихся Кретъеном, интенсивные полосы в области 1850—2090 Å, которые в опытах Кретъена маскировались полосами ВФ. Анализ полученных данных позволил авторам работы показать, что ультрафиолетовые полосы действительно принадлежат переходу  $C^2\Pi - X^2\Sigma$  молекулы ВО, и найти значения колебательных постоянных в состоянии  $C^2\Pi$ :  $T_e = 55369$ ,  $\omega_e = 1315$  и  $\omega_e x_e = 11$   $см^{-1}$ . Вращательные постоянные ВО в состоянии  $C^2\Pi$ :  $B_0 = 1,4759$ ,  $a_1 = 0,0170$  и  $D_0 = 8,3 \cdot 10^{-6}$   $см^{-1}$  — были найдены Кузяковым, Татевским и Туницким [270] в результате анализа вращательной структуры полос 1—0 и 2—0 ультрафиолетовой системы  $C^2\Pi - X^2\Sigma$ . Близкие значения были получены авторами работы [288 а]. Поскольку энергия возбуждения состояния  $C^2\Pi$  превышает 50 000  $см^{-1}$ , постоянные ВО в этом состоянии не включены в табл. 208<sup>1</sup>.

**ВН.** Основным электронным состоянием молекулы ВН является состояние  $^1\Sigma^+$ . В спектре испускания молекулы моногидрида бора наблюдались четыре системы полос: синглетные системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  [2636, 3195, 3989, 523],  $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ ,  $D^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$  [1367] и система полос, связанная с переходом между триплетными состояниями  $^3\Sigma - ^3\Pi$  [2636, 523]. В поглощении была получена только наиболее интенсивная система  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , появляющаяся в спектре при фотолизе диборана и при фотолизе  $BCl_3$  в присутствии водорода [3988а, 3038б]<sup>2</sup>.

С основным электронным состоянием молекулы ВН связана только система полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , изученная в работах [2636, 3195, 3989, 523]. Результаты измерений волновых чисел линий полос 0—0 и 1—1, полученные в работах [2636, 3195, 3989 и 523], хорошо согласуются между собой в пределах ошибок эксперимента. Алми и Хорсфелл [523], кроме полос 0—0 и 1—1, получили также полосу 2—2. Найденные в работе [523] значения колебательных и вращательных постоянных ВН в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  приведены в табл. 208 и принимаются в настоящем Справочнике.

Поскольку в системе полос  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  наблюдались только полосы секвенции  $\Delta v = 0$ , анализ спектра позволил определить лишь значения разностей между колебательными постоянными ВН в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$ :  $\omega'_e - \omega''_e = -21,8$  и  $\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e = 80,2$   $см^{-1}$ . Воспользовавшись значениями  $\omega''_e = 2366$  и  $\omega''_e x''_e = 49$   $см^{-1}$ , вычисленными по соотношениям (I.36) и (I.38) соответственно<sup>3</sup>, Алми и Хорсфелл нашли  $\omega'_e = 2344$  и  $\omega'_e x'_e = 129$   $см^{-1}$ . Сравнение с величинами  $\Delta\omega_e$  и  $\Delta\omega_e x_e$  — разностями между рассчитанными и экспериментальными значениями соответствующих величин для состояния  $X^1\Sigma$  молекулы АН — позволяет сделать вывод о том, что возможные погрешности в значениях  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  для состояния  $X^1\Sigma$  ВН составляют соответственно  $\pm 40$  и  $\pm 1$   $см^{-1}$ .

Кроме  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  системы ВН в работе Алми и Хорсфелл была получена также полоса 0—0 триплетной системы, расположенная в области 3694 Å. Анализ структуры  $P$ - и  $R$ -ветвей

<sup>1</sup> Ранее к спектру молекулы ВО относили также так называемые флуктуационные полосы борной кислоты [3745, 3746, 3945]. Однако в настоящее время показано, что эти полосы не принадлежат ВО, а связаны с многоатомным кислородным соединением бора [288, 2777, 2329а] (см. подробнее стр. 706).

<sup>2</sup> Наблюдение в спектре поглощения полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  явилось экспериментальным подтверждением предположения о том, что основным электронным состоянием ВН должно быть состояние  $^1\Sigma^+$ .

<sup>3</sup> Справедливость подобной оценки колебательных постоянных ВН в состоянии  $X^1\Sigma$  подтверждается тем, что соответствующий расчет для АН по данным работы [4376] дает  $\omega''_e = 1710$  и  $\omega''_e x''_e = 20,82$   $см^{-1}$ , в то время как экспериментально найденные значения равны  $\omega''_e = 1682$  и  $\omega''_e x''_e = 19,09$   $см^{-1}$ . Применение соотношений (I.36) и (I.38) для оценки колебательных постоянных ВН в состоянии  $A^1\Pi$  не оправдано, так как для этого состояния АН они приводят к существенным расхождениям с экспериментальными данными.

этой полосы привел авторов работы [523] к выводу, что исследуемая полоса принадлежит переходу  $^3\Sigma - ^3\Pi$ , причем связь в состоянии  $^3\Pi$  близка к случаю Гунда *b*. Рекомендуемые в работе [523] постоянные триплетных состояний ВН приводятся в табл. 208. Поскольку в спектре моногидрида бора не наблюдались интеркомбинационные переходы, энергия триплетных состояний неизвестна. Однако анализ возможных электронных конфигураций молекулы ВН и использование аналогии с энергетической схемой молекулы АН показывают, что нижнее триплетное состояние ВН должно иметь энергию возбуждения порядка  $20\,000 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ , т. е. меньшую, чем энергия состояния  $A^1\Pi$ .

Помимо рассмотренных систем полос ВН, Дуглас [1367] обнаружил в спектре неконденсированного разряда через гелий со следами  $\text{BCl}_3$  и водорода три полосы при  $\lambda\lambda$  3415, 3396 и 3099 Å, которые он связал с переходами  $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  и  $D^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ . Анализ этих полос позволил Дугласу оценить значения молекулярных постоянных в состояниях  $C^1\Sigma^+$  и  $D^1\Sigma^+$ , которые не приведены в табл. 208, поскольку энергии возбуждения этих состояний превышают  $50\,000 \text{ см}^{-1}$  ( $T_e(C^1\Sigma) = 52346,6$ ,  $T_e(D^1\Sigma) = 55333,6 \text{ см}^{-1}$ ). Следует только отметить, что наличие у молекулы ВН состояний типа  $^1\Sigma^+$  с большими энергиями возбуждения — дополнительное доказательство полной аналогии в схеме электронных состояний ВН и АН, на основании которой оценивалась энергия возбуждения состояния  $a^3\Pi$  молекулы ВН.

Приведенные в табл. 208 и принятые в настоящем Справочнике молекулярные постоянные ВН рекомендуются также в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649].

**ВФ.** Основным электронным состоянием молекулы ВФ является состояние типа  $^1\Sigma^+$ . В результате исследования спектра ВФ [3890, 3199, 2909, 1414, 1100, 659, 3141, 287a] установлено существование пяти стабильных возбужденных синглетных состояний ( $A^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma$ ,  $D^1\Pi$  и  $E^1\Sigma$ ) и трех триплетных состояний ( $a^3\Pi_r$ ,  $b^3\Sigma^+$ ,  $c^3\Sigma^+$ ).

Наиболее полное исследование систем полос, связанных с переходами между синглетными состояниями ВФ и расположенных в далеком ультрафиолете (1300—2100 Å), выполнено Кретьеном и Мишером [2909, 1100, 1100a]. В этих работах в качестве источника возбуждения применялся тлеющий разряд в разрядной трубке с алюминиевыми электродами, через которую циркулировал гелий, содержащий небольшие количества  $\text{BF}_3$ . Спектр был получен на вакуумном спектрографе с дисперсией  $8,3 \text{ Å/мм}$ . Кретьен [1100] идентифицировал четыре системы полос, связанные с переходами между возбужденными синглетными состояниями и основным электронным состоянием  $^1\Sigma^+$ . Характер структуры полос позволил установить тип состояний, участвующих в соответствующих переходах, а сравнение измеренных и рассчитанных изотопных смещений кантов полос  $\text{B}^{11}\text{F}^{19}$  и  $\text{B}^{10}\text{F}^{19}$  подтвердило правильность отнесения спектра к молекуле ВФ. Наиболее интенсивной и развитой системой полос в спектре ВФ является система  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  (2100—1860 Å). Кретьен измерил длины волн кантов *Q*-ветвей (которые практически совпадают с положением начал соответствующих полос) 35 полос этой системы, образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1$  и  $\pm 2$  с  $v' \leq 8$  и  $v'' \leq 10$ . Найденные в результате анализа структуры полос колебательные и вращательные постоянные ВФ в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  приведены в табл. 208 и принимаются в настоящем Справочнике <sup>1</sup>.

Онака [3141] в 1957 г. заново исследовал систему полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , используя вакуумный спектрограф с решеткой типа «эшелле», дисперсия которого в области 1900 Å составила  $\sim 0,3 \text{ Å/мм}$ . В работе [3141] был выполнен анализ тонкой структуры 13 полос, соответствующих  $v' \leq 5$  и  $v'' \leq 6$ . Молекулярные постоянные ВФ в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , найденные Онака, приведены в примечаниях к табл. 208. Они несущественно отличаются от постоянных, принимаемых в настоящем Справочнике.

Постоянные ВФ в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , найденные Кретьеном и принятые в настоящем Справочнике для расчета термодинамических функций, приводятся в справочнике [649]. В монографии Герцберга [2020] рекомендуются несколько отличные значения по предварительному сообщению Мишера и Кретьена [2909].

Следует отметить, что рассмотрение возможных электронных конфигураций молекулы ВФ привело Онака [3141] к выводу о том, что вблизи состояния  $A^1\Pi$  должно быть расположено состояние  $^1\Sigma^-$ , которое до сих пор в спектре ВФ не обнаружено.

<sup>1</sup> Вращательные постоянные определены на основании исследования тонкой структуры пяти полос: 0—1, 2—1, 3—1, 3—2 и 4—2.

Энергии возбуждения остальных известных синглетных состояний ВF ( $B^1\Sigma$ ,  $C^1\Sigma$ ,  $D^1\Pi$  и  $E^1\Sigma$ ) намного превышают  $50\,000\text{ см}^{-1}$ . Поэтому молекулярные постоянные ВF в этих состояниях, найденные Кретьеном [1100] и Мальцевым [287a], в табл. 208 не приводятся.

Системы полос, связанные с переходами между триплетными состояниями и расположенные в близкой ультрафиолетовой области, исследовались в работах [3890, 3199, 1414, 659]. Впервые анализ колебательной структуры триплетных полос выполнили Стронг и Носс [3890]. В этой работе в качестве источника применялся безэлектродный разряд в атмосфере ВF<sub>3</sub>; спектр был получен на спектрографе Хильгера, а также в первом порядке решетки (дисперсия  $1,2\text{Å}/\text{мм}$ ). Анализ 12 полос системы  $b^3\Sigma - a^3\Pi$  и трех полос системы  $c^3\Sigma - a^3\Pi$ , проведенный по кантам  $P_3$ -ветвей, позволил авторам [3890] найти колебательные постоянные ВF в состояниях  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$ . Вращательные постоянные ВF в состояниях  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$  были найдены Полом и Носсом [3199] в результате исследования тонкой структуры полос системы  $b^3\Sigma - a^3\Pi$  с  $v' \leq 1$  и  $v'' \leq 1$ .

В табл. 208 приведены колебательные и вращательные постоянные ВF в состоянии  $a^3\Pi$ , найденные в работах [3890, 3199]<sup>1</sup>. Поскольку в спектре ВF не наблюдались интеркомбинационные переходы, абсолютные значения энергий возбуждения триплетных состояний неизвестны. Попытка определить энергии возбуждения триплетных состояний ВF, предпринятая в работе [659], успеха не имела, поскольку не удалось обнаружить какие-либо возмущения во вращательной структуре триплетных полос. Приведенное в табл. 208 значение  $T_e$  состояния  $a^3\Pi$ , равное  $35\,000 \pm 2000\text{ см}^{-1}$ , было оценено по методу, предложенному в работе [1355], на основании значения энергии диссоциации молекулы ВF, линейной экстраполяции уровней состояния  $a^3\Pi$  и предположения, что состояния  $X^1\Sigma$  и  $a^3\Pi$  имеют общий диссоциационный предел.

Поскольку энергии возбуждения триплетных и синглетных состояний молекул InF и GaF известны [651, 656], энергия возбуждения состояния  $a^3\Pi$  молекулы ВF была оценена также по соотношению (I.31) и найдена равной  $36\,000\text{ см}^{-1}$ .

В работе Барроу и др. [659], опубликованной в 1958 г., триплетные системы полос молекулы ВF были исследованы вновь. Спектр был получен с большой дисперсией в третьем и четвертом порядках 21-футовой решетки. Детальный анализ тонкой структуры шести полос системы  $b^3\Sigma - a^3\Pi$  и 0—0 полосы системы  $c^3\Sigma - a^3\Pi$  показал, что нижнее триплетное состояние  $a^3\Pi$  является нормальным состоянием  $^3P_r$ , а верхние состояния являются состояниями  $^3\Sigma^+$ . Найденные в работе [659] значения молекулярных постоянных ВF в состояниях  $a^3\Pi_r$  и  $b^3\Sigma^+$  незначительно отличаются от постоянных, полученных ранее в работах [3890, 3199].

**BCl.** Основным электронным состоянием молекулы BCl, так же как молекул других моногалогенидов элементов третьей группы, является состояние  $X^1\Sigma^+$ . В спектре испускания BCl наблюдалась единственная система полос, связанная с переходом  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ . Эта же система полос была недавно получена Трешем [3988a] в спектре поглощения BCl при импульсном фотолизе BCl<sub>3</sub>.

Впервые полосы, принадлежащие молекуле BCl и расположенные в области 2600—2900 Å, были обнаружены в 1924 г. Джевансом [2247] в спектре разряда через пары BCl<sub>3</sub>. Колебательная структура этих полос была затем проанализирована Мишером [2904].

Наиболее детальное исследование системы полос BCl выполнили Герцберг и Хашли [2034]. Спектр возбуждался в неконденсированном разряде в атмосфере гелия с небольшими добавками BCl<sub>3</sub> и фотографировался в шестом порядке 21-футовой решетки. В спектре наблюдались хорошо развитые секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1$  и  $\pm 2$ , образованные полосами с  $v'$  и  $v'' \leq 8$ . Наличие в каждой полосе  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвей позволило отнести исследуемую систему к переходу  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ . Анализ колебательной структуры ультрафиолетовой системы полос BCl, выполненный Герцбергом и Хашли по кантам  $Q$ -ветвей полос  $V^{11}Cl^{35}$  и  $V^{10}Cl^{35}$  с учетом результатов измерений Мишера [2904], позволил найти колебательные постоянные BCl в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$ . В работе [2034] показано, что интерпретация колебательной струк-

<sup>1</sup> Постоянные ВF в состояниях  $b^3\Sigma$  и  $c^3\Sigma$  не приведены в табл. 208, так как энергии возбуждения этих состояний должны превышать  $50\,000\text{ см}^{-1}$ .

туры спектра изотопных молекул  $\text{BCl}$ , предложенная Мишером [2904], в ряде случаев оказывается неверной, и, следовательно, найденные им постоянные  $\text{BCl}$  ошибочны.

В настоящем Справочнике приняты колебательные постоянные  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  молекулы  $\text{V}^{11}\text{Cl}^{35}$  в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , найденные в работе Герцберга и Хашли [2034]. Эти постоянные приведены в табл. 208. В той же таблице приводятся вращательные постоянные  $\text{V}^{11}\text{Cl}^{35}$ , найденные Герцбергом и Хашли в результате анализа вращательной структуры  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвей полос с  $v'$  и  $v'' \leq 6$ . Аналогичные значения молекулярных постоянных  $\text{V}^{11}\text{Cl}^{35}$  рекомендуются в книге [2020] и в справочнике под редакцией Розена [649].

Следует отметить, что по аналогии с другими молекулами галогенидов элементов третьей группы можно ожидать, что у молекулы  $\text{BCl}$  должно существовать до сих пор не наблюдавшееся стабильное триплетное состояние типа  $a^3\Pi$ , расположенное ниже синглетного состояния  $A^1\Pi$ . Оценка энергии возбуждения этого состояния на основании сравнения с энергией возбуждения соответствующего состояния  $\text{AlCl}$  приводит к значению  $T_e(a^3\Pi) = 24\,000 \pm \pm 3000 \text{ см}^{-1}$ .

**BN.** Первой работой, в которой был получен спектр  $\text{BN}$ , является работа Дугласа и Герцберга [1375]. Спектр возбуждался в разряде при заполнении разрядной трубки гелием с небольшими добавками  $\text{BCl}_3$  и следами азота и фотографировался на спектрографе с 21-футовой решеткой.

В спектре  $\text{BN}$  наблюдались две системы полос: триплетная ( $^3\Pi - ^3\Pi$ ) и синглетная ( $^1\Pi - ^1\Sigma$ ).

На основании аналогии в структуре триплетной системы  $\text{BN}$  и системы Свана молекулы  $\text{C}_2$ , нижнее состояние  $^3\Pi$  которой ранее принималось за основное состояние  $\text{C}_2$ , Дуглас и Герцберг [1375] предположили, что нижнее состояние триплетной системы  $\text{BN}$  является основным электронным состоянием молекулы. В настоящее время доказано, что основным состоянием молекулы  $\text{C}_2$  является синглетное состояние  $^1\Sigma$ , а состояние  $^3\Pi$  расположено на  $717 \text{ см}^{-1}$  выше состояния  $^1\Sigma$  (см. стр. 442). Поэтому можно было ожидать, что предположение Дугласа и Герцберга о типе основного электронного состояния  $\text{BN}$  следует пересмотреть. Однако исследование спектра поглощения  $\text{BN}$ , полученного Трешем [3988a] при импульсном фотолизе  $\text{BCl}_3$  в присутствии азота, показало, что в спектре появляются только полосы триплетной системы  $^3\Pi - ^3\Pi$ , а синглетные полосы не наблюдаются. Это подтверждает вывод авторов работы [1375] о том, что основным состоянием  $\text{BN}$  должно быть состояние  $X^3\Pi$ . Треш объясняет подобную разницу в схеме электронных состояний изоэлектронных молекул  $\text{BN}$  и  $\text{C}_2$  тем, что атомам бора и азота в основных состояниях (соответственно  $^2P$  и  $^4S$ ), могут соответствовать лишь триплетные и квинтетные состояния  $\text{BN}$ , в то время как два атома углерода в основном электронном состоянии  $^3P$  могут приводить к образованию молекул  $\text{C}_2$  как в триплетном и квинтетном, так и в синглетном состояниях. В настоящем Справочнике в соответствии с результатами исследования спектра поглощения  $\text{BN}$  принимается, что основным электронным состоянием этой молекулы является состояние  $X^3\Pi$ .

В результате анализа колебательной структуры триплетной системы, проведенного по кантам десяти полос, образующих три секвенции ( $\Delta v = 0, \pm 1$  с  $v' \leq 3$  и  $v'' \leq 3$ ), Дуглас и Герцберг нашли постоянные  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  в состояниях  $X^3\Pi$  и  $A^3\Pi$ . Анализ структуры полосы  $0 - 0$  показал, что оба состояния  $^3\Pi$  по типу связи должны быть близки к случаю Гунда  $b$ . Поскольку  $R$ -ветви наблюдаемых полос не были разрешены, а  $Q$ -ветви при переходах типа  $^3\Pi - ^3\Pi$  настолько малоинтенсивны, что практически не могут быть обнаружены в спектрах, проведение анализа вращательной структуры при помощи составления комбинационных разностей оказалось невозможным. Поэтому авторы работы [1375] смогли выполнить лишь анализ структуры разрешенных  $P$ -ветвей в трех полосах:  $0-0$ ,  $1-0$  и  $0-1$ . Ошибка в найденном таким образом значении  $B_e''$  может достигать, вероятно, величины  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ . Колебательные и вращательные постоянные  $\text{BN}$  в обоих состояниях  $^3\Pi$ , найденные в работе [1375], приведены в табл. 208 и принимаются в настоящем Справочнике. В монографии [2020] и в справочнике [649] рекомендуются те же значения молекулярных постоянных  $\text{BN}$ . Следует только отметить, что в книге [2020] для состояния  $A^3\Pi$  приведено значение  $T_e$ , равное  $27\,877,0 \text{ см}^{-1}$ , а в справочнике [649]  $T_e = 27\,850 \text{ см}^{-1}$ . Приведенное в книге Герцберга [2020] значение  $T_e$  рассчитано для значения  $v_{00}$  канта полосы, а значение  $T_e$ , приведенное

в справочнике [649], соответствует  $\nu_{00}$  начала полосы. В табл. 208 приводится значение  $T_e$  соответствующее началу полосы 0—0.

Помимо триплетной системы полос, в спектре ВН Дуглас и Герцберг [1375] обнаружили еще три полосы с неразрешенной тонкой структурой и кантами при 30963,3; 32817,2 и 34498,8  $\text{см}^{-1}$ . На основании внешнего вида полос авторы [1375] отнесли их к синглетной системе  $^1\Pi - ^1\Sigma$ . Это отнесение в предположении, что наблюдавшиеся полосы являются 0—1, 0—0 и 1—0 полосами, позволило оценить значения  $\Delta G'_{1/2} = 1853,9$  и  $\Delta G''_{1/2} = 1681,6 \text{ см}^{-1}$ . Однако авторы работы [1375] отмечают, что подобная интерпретация наблюдаемых полос лишь грубо ориентировочна.

**ВО<sub>2</sub>.** Все пламена, содержащие бор или его соединения, имеют характерную зеленую окраску, которая обусловлена так называемыми флукуационными полосами, простирающимися в спектрах этих пламен от 3700 до 6800 Å. Впервые эти полосы были получены в работе [3575a] и в дальнейшем исследовались рядом авторов. Однако попытки однозначного определения носителя этих полос, которые в различных работах приписывались молекулам В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [3813] и ВО [3745], до 1960 г. оставались безуспешными.

В 1958 г. Мальцев и Татевский [54] впервые высказали предположение, что эти полосы принадлежат неизвестной ранее молекуле ВО<sub>2</sub>. Справедливость этого предположения была подтверждена их дальнейшими исследованиями интенсивности «флукуационных полос» в спектре испускания и поглощения паров окиси бора в атмосфере различных газов в зависимости от температуры печи и природы газа [52a, 289a, 289б], исследованиями интенсивности этих полос в спектрах пламен в зависимости от содержания кислорода в горючей смеси, выполненными в работе Каскана и Милликана [2329a], а также работой Русина и Татевского [351a] по изучению спектров взрывов смесей, содержащих соединения бора.

В работах [52a, 289a, 289б] Мальцев, Матвеев и Татевский исследовали также «флукуационные полосы» ВО<sub>2</sub> на приборе с большой дисперсией и провели предварительный анализ колебательной структуры спектра. На основании полученных данных Татевский с сотрудниками пришли к выводу, что в основном состоянии молекула ВО<sub>2</sub>, как и изоэлектронные ей молекулы NCO и N<sub>3</sub>, имеет линейную структуру, и нашли  $\nu_2'' \sim 650 \text{ см}^{-1}$ .

Предположив, что две связи В—О в молекуле ВО<sub>2</sub> неравноценны (одна одинарная, а другая двойная), и приняв силовые постоянные и длины связей такими же, какие были приняты ими для В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> ( $f_{\text{В—О}} = 5,3 \cdot 10^5$ ,  $f_{\text{В=О}} = 13,4 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $r_{\text{В—О}} = 1,36$  и  $r_{\text{В=О}} = 1,20 \text{ Å}$ ), авторы [52a] нашли для В<sup>11</sup>О<sub>2</sub>:  $\nu_1 = 908$  и  $\nu_3 = 1932 \text{ см}^{-1}$ .

Предположение о неравноценности двух связей бор — кислород в молекуле ВО<sub>2</sub>, принятое Мальцевым, Матвеевым и Татевским по аналогии с неравноценностью этих связей в группе О—В=О в молекулах В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и ХОВО, не может рассматриваться как вполне оправданное. Более вероятно, что в ВО<sub>2</sub>, так же как в изоэлектронных ей молекулах СО<sub>2</sub><sup>+</sup> и N<sub>3</sub>, обе связи равноценны, а их свойства промежуточны между одинарной и двойной связями бор — кислород. Если эта связь является полутройной и, следовательно, постоянные связи В—О в ВО<sub>2</sub> равны примерно полусумме соответствующих постоянных одинарной и двойной связей бор — кислород ( $f_{\text{В—О}} = (10 \pm 2) \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $r_{\text{В—О}} = 1,27 \pm 0,03 \text{ Å}$ ), то частоты симметричного и антисимметричного валентных колебаний ВО<sub>2</sub> должны быть равны  $\nu_1 = 1000 \pm \pm 100$  и  $\nu_3 = 1900 \pm 200 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение значений основных частот ВО<sub>2</sub>, полученных в предположении, что обе связи неравноценны или равноценны, но с усредненными значениями силовых постоянных, приводит к выводу, что значения основных частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  в обоих случаях сохраняются практически постоянными.

Необходимо, однако, отметить, что в молекуле СО<sub>2</sub><sup>+</sup>, которая является изоэлектронной ВО<sub>2</sub>, силовая постоянная связи, длина связи и постоянная взаимодействия связей имеют величины, близкие к величинам этих постоянных в молекуле СО<sub>2</sub> ( $f_{\text{С—О}}$  и  $f_{\text{О=О}}$  равны (в  $10^{-5} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ) соответственно 14,5 и 0,9 для СО<sub>2</sub><sup>+</sup> и 15,5 и 1,3 для СО<sub>2</sub>). Это означает, что отрыв одного из восьми валентных электронов молекулы СО<sub>2</sub> не приводит к заметному ослаблению связи С — О, которая в СО<sub>2</sub><sup>+</sup> остается практически двойной. Поэтому можно предполагать, что, если в ВО<sub>2</sub> обе связи равноценны, свойства этих связей, образованных, как и в СО<sub>2</sub><sup>+</sup>, семью электронами, должны приближаться к свойствам двойной связи бор — кислород. Это предположение, по-видимому, находит подтверждение в сравнении величин энергий

диссоциации молекул  $\text{VO}$  и  $\text{VO}_2$  (см. § 94 и табл. 219), так как, согласно данным, полученным Русиным и Татевским [52а, 351б], энергия диссоциации  $\text{VO}_2$  (порядка 14 эв) почти в два раза превышает  $D_0(\text{VO})$ . Если принять, что постоянная связи  $f_d$  в  $\text{VO}_2$  имеет значение порядка  $12 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  (т. е. несколько меньше, чем постоянные двойной связи в  $\text{B}_2\text{O}_2$  и  $\text{VO}$ , равные  $13,5 \cdot 10^5$  и  $13,3 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  соответственно), а постоянная  $f_{dd} = 1 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , то для частот симметричного и антисимметричного колебаний имеем  $\nu_1 \sim 1100$  и  $\nu_3 \sim 2050 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 209

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{VO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HVO}$  и  $\text{FVO}$

| Молекула               | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $I$                                    | $\sigma$ |
|------------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|--|----------|
|                        | $\text{см}^{-1}$ |         |         |         |         | $10^{-39} \text{ э} \cdot \text{см}^2$ |          |
| $\text{VO}_2^a$        | 1070             | 464 (2) | 1322    | —       | —       | 8,502                                  | 2        |
| $\text{B}_2\text{O}_2$ | 2100             | 650     | 1890    | 500 (2) | 250 (2) | 23                                     | 2        |
| $\text{HVO}$           | 2450             | 700 (2) | 1800    | —       | —       | 2,1                                    | 1        |
| $\text{FVO}$           | 1000             | 400 (2) | 2100    | —       | —       | 8,5                                    | 1        |

<sup>a</sup>  $A = -148,6 \text{ см}^{-1}$ .

Дополнение при корректуре. После сдачи рукописи Справочника в печать была опубликована работа Джонса [2256б], в которой был выполнен анализ спектра поглощения  $\text{VO}_2$ , полученного при импульсном фотолизе смеси  $\text{VCl}_3$  с кислородом. Спектр фотографировался на приборе с высокой дисперсией и состоял из ряда групп полос в области 3800—6800 Å.

Благодаря тому, что спектр был получен при импульсном фотолизе, а не в пламенах или печи Кинга, вращательная структура полос имела относительно простой характер, что существенно облегчило анализ и позволило разделить полосы, принадлежащие молекулам  $\text{V}^{11}\text{O}_2$  и  $\text{V}^{10}\text{O}_2$ . Группы полос с красным оттенением, известные ранее как «флюктуационные полосы», были приписаны переходу  $A^2\Pi - X^2\Pi$ , группа дублетных полос в области 4070 Å — переходу  $B^2\Sigma - X^2\Pi$ . В результате анализа вращательной структуры полос системы  $A^2\Pi - X^2\Pi$  Джонс показал, что молекула  $\text{VO}_2$  является симметричной линейной молекулой в обоих электронных состояниях ( $B_0'' = 0,3292$ ;  $B_0' = 0,3106 \text{ см}^{-1}$ ,  $r_0'' = 1,2653$  и  $r_0' = 1,3025 \text{ Å}$ ). Найденные Джонсом значения основных частот и постоянной спин-орбитальной связи  $\text{VO}_2$  в состоянии  $X^2\Pi$  равны:  $\nu_1 = 1070$ ;  $\nu_2 = 464$ ;  $\nu_3 \sim 1322$ ;  $A = -148,6 \text{ см}^{-1}$ . Постоянные  $\text{VO}_2$  в состоянии  $A^2\Pi$  по данным Джонса равны (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $T_0 = 18291,59$ ;  $\omega_1 = 994$ ;  $\omega_2 = 502$ ;  $\nu_3 = 2357$ ;  $A = -101,3 \text{ см}^{-1}$ . Анализ группы полос системы  $B^2\Sigma - X^2\Pi$  позволил определить только значения  $T_0 = 24507,9 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 505$  и  $B_0 = 0,3250 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку найденные Джонсом постоянные  $\text{VO}_2$  существенно точнее величин, оцененных авторами Справочника и в работах [52а, 289а, 289б], они были приняты для последующих расчетов. Соответствующие значения постоянных  $\text{VO}_2$  в состоянии  $X^2\Pi$  приведены в табл. 209.

**HVO и FVO.** Спектры молекул  $\text{HVO}$  и  $\text{FVO}$  до настоящего времени не наблюдались, а их постоянные в литературе неизвестны. Однако значения этих постоянных могут быть оценены с достаточной точностью на основании общих представлений о направленности химических связей и аналогии с изоэлектронными молекулами  $\text{HCN}$  и  $\text{FCN}$ . При подготовке настоящего Справочника было принято, что обе молекулы в основном электронном состоянии  $^1\Sigma$  имеют линейное строение (точечная группа  $C_{\infty h}$ ), а силовые постоянные и длины связей в молекулах  $\text{HVO}$  и  $\text{FVO}$  равны значениям этих постоянных в молекулах  $\text{VN}$  ( $k_e = 3,04 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $r_e = 1,225 \text{ Å}$ ),  $\text{VF}$  ( $k_e = 8,16 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $r_e = 1,262 \text{ Å}$ ) и  $\text{VO}$  ( $k_e = 13,3 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $r_e = 1,205 \text{ Å}$ ). Значения  $f_{\alpha}/d_1d_2$ , необходимые для расчета основных частот деформационных колебаний молекул  $\text{HVO}$  и  $\text{FVO}$ , были приняты равными  $0,2 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  на основании значений этих величин для изоэлектронных молекул  $\text{HCN}$  и  $\text{FCN}$ <sup>3</sup>.

<sup>1</sup> В статье Каскана, Маккензи и Милликана [2329а] для  $\text{VO}_2$  принята линейная симметричная структура, а основные частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  оценены равными 1100, 600 и 1400  $\text{см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Принято на основании величины  $2\nu_3 = 2644 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> В молекулах  $\text{XCN}$ , где  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  и  $\text{H}$ , значение  $f_{\alpha}/d_1d_2$  сохраняется практически постоянным и равным  $(0,20 \pm 0,03) \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Значения основных частот молекул НВО и FBO, вычисленные по уравнениям (П4.27) и принятым значениям силовых постоянных, приведены в табл. 209. Погрешности приведенных значений составляют  $\pm 10\%$ . В табл. 209 приведены также моменты инерции этих молекул, вычисленные по принятым выше значениям структурных параметров; погрешности последних не превышают  $0,03 \text{ \AA}$ .

$\text{B}_2\text{O}_2$ . Экспериментальные данные о строении молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$  в литературе отсутствуют. На основании сравнения с изоэлектронной молекулой  $\text{C}_2\text{N}_2$  и общих соображений о направленности химических связей атома бора можно предполагать, что молекула  $\text{B}_2\text{O}_2$  должна иметь линейное строение и принадлежать к точечной группе  $D_{\infty h}$ . Четырехатомные молекулы этого типа обладают пятью нормальными колебаниями, два из которых (деформационные колебания  $\nu_4$  и  $\nu_5$ ) дважды вырождены.

Единственное экспериментальное исследование спектра  $\text{B}_2\text{O}_2$  было выполнено Уайтом, Уолшем и Манном [4240]. Спектр испускания был получен при нагревании смеси окиси магния с элементарным бором при температуре  $1550^\circ \text{K}$ , т. е. в условиях, когда по данным Серси и Майерса [3673] в парах образуется  $\text{B}_2\text{O}_2$ . В области от  $1200$  до  $3000 \text{ см}^{-1}$  авторами работы [4240] была обнаружена только одна полоса с частотой  $1890 \text{ см}^{-1}$ , которая интерпретирована ими как валентное колебание связи  $—\text{B}=\text{O}$ .

Структурные параметры и основные частоты молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$  могут быть оценены на основании косвенных данных. Впервые такая оценка была выполнена Инграмом, Портером и Чупкой [2171] по межатомным расстояниям и силовым постоянным радикалов  $\text{B}_2$  и  $\text{BO}$  за три года до опубликования работы [4240]. Длины связей  $—\text{B}—\text{B}—$  и  $—\text{B}=\text{O}$  в молекуле  $\text{B}_2\text{O}_2$  были приняты равными межатомным расстояниям в этих радикалах ( $1,589$  и  $1,205 \text{ \AA}$  соответственно), а частоты колебаний вычислены по уравнениям (П4.36). Силовые постоянные связей  $—\text{B}—\text{B}—$  и  $—\text{B}=\text{O}$  принимались равными силовым постоянным  $\text{B}_2$  и  $\text{BO}$  ( $3,58 \cdot 10^5$  и  $13,65 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а постоянная деформационных колебаний оценена по аналогичной постоянной  $\text{C}_2\text{N}_2$  в  $0,135 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Найденные таким образом в работе [2171] значения основных частот  $\text{B}_2^{11}\text{O}_2$  равны (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 2070$ ,  $\nu_2 = 610$ ,  $\nu_3 = 1885$ ,  $\nu_4 = 435$  и  $\nu_5 = 215^1$ .

Мальцев и др. [54] повторили оценку постоянных  $\text{B}_2\text{O}_2$ . В этой работе длина связи  $—\text{B}—\text{B}—$  была принята равной  $1,70 \text{ \AA}$  на основании значения соответствующего межатомного расстояния в молекулах  $\text{B}_2\text{F}_4$  ( $1,67 \text{ \AA}$ ) [4017] и  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  ( $1,75 \text{ \AA}$ ) [588], а силовая постоянная этой связи была принята равной постоянной связи  $\begin{matrix} & \diagdown & & \diagup \\ & \text{B}—\text{B} & & \\ & \diagup & & \diagdown \end{matrix}$  в молекуле  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  [2757] ( $2,6 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Для межатомного расстояния  $—\text{B}=\text{O}$ , силовой постоянной этой связи и постоянной деформационных колебаний  $\text{B}_2\text{O}_2$  авторы [54] приняли значения, близкие к выбранным Инграмом, Портером и Чупкой ( $1,20 \text{ \AA}$ ,  $13 \cdot 10^5$  и  $0,15 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Основные частоты молекулы  $\text{B}_2^{11}\text{O}_2$ , вычисленные в работе [54] по уравнениям (П4.36), равны (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 1975$ ,  $\nu_2 = 533$ ,  $\nu_3 = 1840$ ,  $\nu_4 = 462$  и  $\nu_5 = 198$ , т. е. относительно близки к результатам расчета [2171].

Следует, однако, отметить, что изменение силовой постоянной и длины связи  $—\text{B}—\text{B}—$  в работе [54] по сравнению с соответствующими величинами, принятыми Инграмом, Портером и Чупкой, неоправданно. Из данных для углеводородов и общих соображений, развитаемых в работах Татевского, (см. например [409]) следует, что длина связи  $—\text{X}—\text{X}—$  должна быть существенно меньше, а силовая постоянная значительно больше аналогичных постоянных для связи  $>\text{X}—\text{X}<$ . Поэтому оценка постоянных молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$  по постоянным молекул  $\text{B}_2\text{F}_4$  и  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  ошибочна. Можно ожидать, что длины связей  $—\text{B}=\text{O}$  и  $—\text{B}—\text{B}—$  в молекуле  $\text{B}_2\text{O}_2$  должны быть несколько меньше, а силовые постоянные больше, чем в молекулах  $\text{BO}$  и  $\text{B}_2$ <sup>2</sup>. Если принять силовые постоянные связей  $\text{B}—\text{B}$  и  $\text{B}=\text{O}$  в  $\text{B}_2\text{O}_2$  равными  $4 \cdot 10^5$  и  $14 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , а межатомные расстояния равными  $1,55$  и  $1,20 \text{ \AA}$ , то значения основных частот  $\text{B}_2\text{O}_2$  оказываются равными:  $\nu_1 = 2120$ ,  $\nu_2 = 670$ ,  $\nu_3 = 1920$ ,  $\nu_4 = 540$  и  $\nu_5 = 270 \text{ см}^{-1}$  (при  $f_{\alpha} d_1 d_2 = 0,2 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

<sup>1</sup> Вычисленное значение частоты  $\nu_3$  практически совпало с наблюдавшимся в работе [4240].

<sup>2</sup> Как известно, силовая постоянная связи  $—\text{C}\equiv\text{N}$  в  $\text{C}_2\text{N}_2$  больше, чем в радикале  $\text{CN}$ . Сравнение с постоянными связи  $\text{C}—\text{C}$  в  $\text{C}_2\text{N}_2$  и радикале  $\text{C}_2$  невозможно, так как они имеют разную кратность.

Из приведенных данных видно, что значения основных частот  $\text{B}_2\text{O}_2$ , получающиеся при расчете по разным значениям силовых постоянных, отличаются в пределах ошибок, связанных с использованием упрощенного силового поля этой молекулы и пренебрежением постоянными взаимодействиями.

В Справочнике для основных частот молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$  принимаются величины, приведенные в табл. 209, где для  $\nu_3$  принято значение, найденное экспериментально в работе [4240], а для остальных частот — значения, близкие к средним между вычисленными в работе [2171] и авторами Справочника. Погрешности в этих значениях составляют 10—15%. Момент инерции  $\text{B}_2\text{O}_2$ , приведенный в табл. 209, вычислен для  $r_{\text{B-B}} = 1,57 \pm 0,03$  и  $r_{\text{B-O}} = 1,20 \pm 0,03$  Å.

Поскольку молекула  $\text{B}_2\text{O}_2$  имеет четное число электронов, в Справочнике принимается, что ее основное состояние является состоянием  $^1\Sigma$ .

После окончания расчетов термодинамических функций  $\text{B}_2\text{O}_2$  была опубликована работа Уайта, Манна, Уолша и Соммера [4238], в которой были исследованы инфракрасные спектры испускания  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_2$ . В спектре  $\text{B}_2\text{O}_2$  в области  $700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$  наблюдалась только одна частота  $1890\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к колебанию  $\nu_3$ . Значения остальных частот  $\text{B}_2\text{O}_2$  были получены на основании оценок и приняты равными:  $\nu_1 = 2000$ ,  $\nu_2 = 750$ ,  $\nu_4 = 600$  и  $\nu_5 = 300\text{ см}^{-1}$ . Значение  $\nu_1$  было оценено авторами работы [4238] на основании сравнения величин  $\nu_1$  и  $\nu_3$  в  $\text{C}_2\text{N}_2$  и величины  $\nu_3$  для  $\text{B}_2\text{O}_2$ , приведенной выше. Значение  $\nu_2$  было вычислено по уравнениям (П4.36), принимая  $f_{\text{B-B}} = 4 \cdot 10^5$  и  $f_{\text{B-O}} = 13,5 \cdot 10^5\text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , а значения  $\nu_4$  и  $\nu_5$  получены на основании сравнения величины этих частот в  $\text{C}_2\text{N}_2$  и частот деформационных колебаний  $\text{B}_2\text{O}_5$ .

Значения  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , полученные в работе [4238] на основании качественных соображений, в общем удовлетворительно согласуются с принятыми в настоящем Справочнике, хотя, по видимому, менее точны. Что касается величины  $\nu_2$ , полученной в этой работе, то очевидно, что при ее вычислении авторами [4238] была допущена арифметическая ошибка, так как при  $f_{\text{B-B}} = (4 \pm 0,5) \cdot 10^5$  и  $f_{\text{B-O}} = (13,5 \pm 0,5) \cdot 10^5\text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$   $\nu_2 = 640 \pm 30\text{ см}^{-1}$ .

**$\text{B}_2\text{O}_3$ .** За последние 10—15 лет определению строения, структурных параметров и основных частот молекулы окиси бора уделялось большое внимание. До середины пятидесятых годов эти исследования ограничивались различными оценками, основанными на использовании общих представлений теории направленных валентностей и результатах исследования спектров комбинационного рассеяния стеклообразной окиси бора. Во всех выполненных работах был сделан вывод, что молекула  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеет бипирамидальную структуру (точечная группа  $D_{3h}$ ). Энтропия газообразной окиси бора при  $T \sim 1600^\circ\text{ К}$ , вычисленная по этим данным статистическими методами, находилась в удовлетворительном согласии с величиной, вычисленной по уравнению (17) (см. стр. 29) на основании результатов калориметрических измерений теплоемкости и энтальпии окиси бора в твердом и жидком состоянии и данных по давлению ее насыщенных паров, полученных Спейсером, Найдичем и Джонстоном [3817]. Поскольку аналогичные расчеты на основании молекулярных постоянных  $\text{B}_2\text{O}_3$ , оцененных для угловой модели этой молекулы (точечная группа  $C_{2v}$ ), приводили к резкому расхождению в значениях энтропии, вывод о бипирамидальной структуре молекулы окиси бора представлялся достаточно обоснованным.

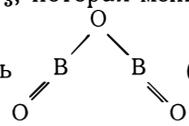
Следует, однако, отметить, что попытки определения основных частот молекулы  $\text{B}_2\text{O}_3$  по спектрам поглощения стеклообразной окиси бора были необоснованными. Последующее тщательное изучение спектров стеклообразной, а также жидкой окиси бора, выполненное в работах Соболева с сотрудниками [280, 375, 376]<sup>1</sup> показало, что в спектрах наблюдается большое число полос, которые никак не могут быть интерпретированы для любой разумной модели молекулы  $\text{B}_2\text{O}_3$  даже с учетом межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим Степанов (см. [28]), а также Сидоров и Соболев [375, 376] предприняли попытку интерпретировать полученные ими спектры стеклообразной окиси бора, приняв в соответствии с работой [1523], что последняя состоит из молекул  $\text{B}_4\text{O}_6$  (точечная группа  $T_d$ ). Найденные таким образом значения частот молекулы  $\text{B}_4\text{O}_6$  приводятся в работе [376]. Однако в дальнейшем Гирин на ос-

<sup>1</sup> В этих работах наряду со спектрами комбинационного рассеяния были получены инфракрасные спектры поглощения и изучена поляризуемость линий комбинационного рассеяния.

новании развитой им теории колебаний конечных кристаллических решеток [152в] пришел к выводу [152б], что частоты, наблюдаемые в спектрах стеклообразной окиси бора, не могут быть приписаны каким-либо молекулярным колебаниям, а обусловлены колебаниями кристаллической решетки. Таким образом, результаты исследований спектров окиси бора в конденсированном состоянии не позволяют сделать какие-либо выводы о строении и постоянных молекулы  $B_2O_3$ .

Тщательное изучение строения и структурных параметров молекулы окиси бора методом дифракции электронов было проведено в работах Акишина и Спиридонова [8, 10, 67б]. Результаты этих исследований оказались несовместимыми с бипирамидальной моделью молекулы  $B_2O_3$ . Первоначально Акишин и Спиридонов [8], учитывая результаты исследований спектров стеклообразной окиси бора в работах [375, 376], предприняли попытку интерпретировать полученные ими электронограммы как обусловленные рассеянием электронов на молекулах  $B_4O_6$ . Однако это оказалось возможным только для несимметричной модели молекулы, хотя авторы работ [375, 376] принимали для молекулы  $B_4O_6$  модель с высокой симметрией. Кроме того, масс-спектрометрические и эффузионные исследования состава паров окиси бора (см. стр. 697) показали, что в парах окиси бора молекулы  $B_4O_6$  отсутствуют.

Проведя повторное исследование строения молекулы окиси бора с применением вращающихся секторов и микрофотометрирования электронограмм, Акишин и Спиридонов [10, 67б] пришли к выводу, что единственной структурой молекулы  $B_2O_3$ , которая может объяснить

наблюдаемую дифракционную картину, является угловая модель  (точечная

группа  $C_{2v}$ )<sup>1</sup> со структурными параметрами:  $r_{B=O} = 1,20 \pm 0,03$ ,  $r_{B-O} = 1,36 \pm 0,03$  Å,  $\angle BOB = 95^\circ$ . Эти значения хорошо согласуются со значениями, которые можно ожидать для угловой модели  $B_2O_3$  на основании теоретических соображений<sup>2</sup>.

Инфракрасный спектр испускания паров окиси бора был изучен в работах Дауса и Портера [1401], Уайта, Уолша и Манна [4240], Уайта, Манна, Уолша и Соммера [4238] и Татевского, Мальцева и др. [54, 52а]. В этих исследованиях для определения величины изотопного сдвига полос  $B_2O_3$ , помимо обычной окиси бора, исследовалась окись, обогащенная изотопом  $B^{10}$ .

В работе Дауса и Портера [1401] в инфракрасном спектре наблюдалась только одна полоса в области  $2013 \text{ см}^{-1}$  (для  $B_2^{10}O_3$  в области  $2114 \text{ см}^{-1}$ ); в присутствии паров воды, помимо этой полосы, появлялась слабая полоса в области  $3770 \text{ см}^{-1}$ . На основании величины наблюдавшегося изотопного сдвига Даус и Портер предположили, что молекула  $B_2O_3$  имеет бипирамидальную структуру (группа  $D_{3h}$ ). Однако впоследствии Тейлор [3956] показал, что этот вывод ошибочен, и наблюдавшееся Даусом и Портером изотопное смещение несовместимо с бипирамидальной и линейной моделями  $B_2O_3$ .

Уайт и др. [4240, 4238] исследовали спектр испускания паров окиси бора в области от  $650$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$  при нагревании  $B_2O_3$  в вакуумной печи в атмосфере аргона при температурах  $1350$ — $1400^\circ \text{ К}$ . В спектре наблюдались три полосы, расположенные (для естественной смеси изотопов  $B^{10}$  и  $B^{11}$ ) при  $2040$ ,  $1302$  и  $742 \text{ см}^{-1}$ . Изотопный сдвиг для этих полос по данным [4240, 4238] составлял  $60$ ,  $35$  и  $22 \text{ см}^{-1}$  соответственно. На основании анализа полученного

<sup>1</sup> Следует отметить, что авторы [10, 67б] допускают возможность отнесения наблюдаемой дифракционной картины не только к молекуле  $B_2O_3$ , но и к радикалу  $OBO$  с неравноценными связями бор — кислород, так как вся дифракционная картина достаточно удовлетворительно интерпретируется группой  $O \overset{1,36}{\text{---}} B \overset{1,20}{\text{---}} O$ . В то же время наличие на кривой радиального распределения, построенной по полученным электронограммам, резкого максимума при  $2,56$  Å делает невозможным отнесение дифракционной картины к любой модели молекулы  $B_2O_3$ , не содержащей линейную группу  $O-B=O$ , в частности к модели  $B \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} B=O$  и бипирамидальной модели.

<sup>2</sup> Для проверки данных, полученных для молекулы  $B_2O_3$ , Акишин и Спиридонов исследовали строение молекулы  $B_2S_3$  [67а], для которой также была получена угловая структура с параметрами  $r_{B=S} = 1,65 \pm 0,03$ ,  $r_{B-S} = 1,80 \pm 0,02$  Å и  $\angle BSB = 96^\circ$ .

спектра и общих соображений о направленности валентностей атома бора, авторы этих работ пришли к выводу, что молекула  $B_2O_3$  должна иметь угловую структуру (тип симметрии  $C_{2v}$ ). Молекула этого типа должна обладать девятью нормальными колебаниями, восемь из которых активны в инфракрасном спектре. Принимая угловую модель молекулы  $B_2O_3$ , Уайт и др. отождествили полосу  $2040\text{ см}^{-1}$  с валентными колебаниями связи  $B=O$  (частотой симметричного колебания  $\nu_1$  и антисимметричного колебания  $\nu_6$ ), которые должны быть близки по величине, а полосу в области  $1300\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  — с колебаниями одинарной связи  $B-O$  (соответственно  $\nu_2$  и  $\nu_7$ ). Полоса в области  $742\text{ см}^{-1}$  была отнесена к деформационному колебанию  $\nu_8$  группы  $BO$ . Для подтверждения предложенной интерпретации спектра паров окиси бора и определения значений остальных частот авторы работы [4238] выполнили расчет частот колебаний  $B_2O_3$  по оцененным ими значениям силовых постоянных. Найденные таким образом значения основных частот молекулы  $B_2O_3$  равны <sup>1</sup>:  $\nu_1 = 2035$ ,  $\nu_2 = 1411$ ,  $\nu_3 = 873$ ,  $\nu_4 = 310$ ,  $\nu_5 = 758$ ,  $\nu_6 = 2035$ ,  $\nu_7 = 1300$ ,  $\nu_8 = 740$ ,  $\nu_9 = 869\text{ см}^{-1}$ .

Татевский и Мальцев [52а, 54] исследовали спектры испускания и поглощения паров окиси бора в атмосфере  $He$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  и паров воды. Во всех случаях в инфракрасном спектре в области до  $2500\text{ см}^{-1}$  наблюдалась только одна полоса около  $2100\text{ см}^{-1}$ , в то время как в видимой области в присутствии кислорода появлялось зеленое свечение, отсутствовавшее в атмосфере инертных газов, водорода и паров воды и отождествленное со спектром  $BO_2$ . С целью определения частот молекулы  $B_2O_3$  авторы работы [54] оценили силовые постоянные для угловой модели этой молекулы равными (в  $10^5\text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ )  $5 \leq f_{B-O} \leq 6$ ;  $13 \leq f_{B-O} \leq 14$ ;  $f_{B-O-B} = 0,71$  и  $0,45 \leq f_{O-B-O} \leq 0,67$  и вычислили следующие значения основных частот  $B_2O_3$ :  $\nu_1 = 2050 \pm 80$ ,  $\nu_2 = 1020 \pm 80$ ,  $\nu_3 = 700 \pm 80$ ,  $\nu_4 = 190 \pm 30$ ,  $\nu_5 = 700 \pm 80$ ,  $\nu_6 = 2050 \pm 80$ ,  $\nu_7 = 980 \pm 60$ ,  $\nu_8 = 620 \pm 60$ ,  $\nu_9 = 630 \pm 80\text{ см}^{-1}$ .

В связи с тем, что результаты этого расчета плохо согласуются с данными, полученными в работе Уайта и др. [4238], Татевский и Мальцев провели в работе [52а] проверку расчетов и повторили их для разных изотопных модификаций молекулы  $B_2O_3$  на основании различных наборов силовых постоянных, в том числе принятых в работе [4238]. При этом было найдено, что частота порядка  $1300\text{ см}^{-1}$  не может быть получена ни с одним разумным набором силовых постоянных, включая постоянные, принятые Уайтом и др. Это привело авторов [290а, 52а] к выводу, что в работе [4238] при расчете основных частот  $B_2O_3$  была допущена ошибка, а присутствующие в спектре паров окиси бора полосы в области  $1302$  и  $742\text{ см}^{-1}$  принадлежат не свободным молекулам  $B_2O_3$ , а мелким частицам жидкой окиси бора, которые образовались в виде тумана у концов нагревателя <sup>2</sup>. На основании выполненных ими расчетов Татевский, Коптев и Мальцев [52а, 410а] рекомендовали для молекулы  $B_2^{11}O_3$  следующие значения основных частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 2015$ ,  $\nu_2 = 815$ ,  $\nu_3 = 749$ ,  $\nu_4 = 160$ ,  $\nu_5 = 753$ ,  $\nu_6 = 2029$ ,  $\nu_7 = 933$ ,  $\nu_8 = 658$  и  $\nu_9 = 673$ .

Хотя возражения, выдвинутые в работах [52а, 290а] против интерпретации инфракрасного спектра паров окиси бора, предложенной Уайтом, Манном, Уолшем и Соммером, нельзя считать доказанными до проведения новых исследований инфракрасных спектров паров окиси бора, данные, полученные в работах [4238, 52а], позволяют отдать предпочтение значениям основных частот  $B_2O_3$ , вычисленным Татевским, Коптевым и Мальцевым, за исключением частоты деформационного колебания  $\nu_4$ . Значение  $\nu_4$ , полученное в работе [52а], занижено, так как приводит к увеличению расхождения между величинами  $S_T$ , вычисленными статистическими методами и на основании результатов калориметрических измерений.

Молекулярные постоянные окиси бора, принятые в настоящем Справочнике, приведены в табл. 210. Соответствующее произведение главных моментов инерции вычислено по формуле (ПЗ.43) и структурным параметрам, найденным в работе Акишина и Спиридонова [67б]. Значения основных частот, кроме  $\nu_4$ , приняты на основании расчета Татевского и Мальцева [52а] с округлением полученных ими величин, которое проводилось с учетом изотопного состава бора. Значение  $\nu_4$  принято по работе [4238]. Погрешности принятых значений основных частот, в особенности деформационного колебания  $B-O-B$  ( $\nu_4$ ), а также валентных колебаний связи  $B-O$  могут быть очень значительными.

<sup>1</sup> Полужирным шрифтом выделены частоты, наблюдавшиеся в спектре.

<sup>2</sup> По данным работы [291а] в спектре отражения жидкой окиси бора присутствуют полосы  $1316$  и  $720\text{ см}^{-1}$ .

Принятые значения молекулярных постоянных  
 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

| Молекула                  | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$  | $\nu_7$  | $\nu_8$ | $\nu_9$  | $\nu_{10}$ | $I_A I_B I_C$                            | $\sigma$ |
|---------------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|------------|--|----------|
|                           | $\text{см}^{-1}$ |         |         |         |         |          |          |         |          |            | $10^{-117} (\text{г}\cdot\text{см}^2)^3$ |          |
| $\text{B}_2\text{O}_3$    | 2030             | 820     | 750     | 310     | 760     | 2040     | 935      | 660     | 680      | —          | 3425                                     | 2        |
| $\text{HBO}_2$            | 3680             | 2030    | 1420    | 1250    | 610     | 700      | —        | —       | —        | —          | 11,3                                     | 1        |
| $\text{H}_3\text{BO}_3^a$ | 3250             | 880     | 1060    | 650     | 800     | 3150 (2) | 1440 (2) | 550 (2) | 1190 (2) | 210 (2)    | 1115                                     | 3        |

$$^a I_{\text{пр}} = 1,3 \cdot 10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2, V = 2000 \text{ кал/моль.}$$

**$\text{HBO}_2$ .** Экспериментальные данные о строении молекулы  $\text{HBO}_2$  в литературе отсутствуют. Однако общие соображения о направленности химических связей атома бора и результаты электронографических исследований солей метаборной кислоты (см. [67в]) не оставляют сомнений в том, что молекула  $\text{HBO}_2$ , подобно изоэлектронным ей молекулам  $\text{HN}_3$ ,  $\text{HNCO}$  и  $\text{HOCN}$ , имеет угловую структуру, причем три атома ( $\text{O} - \text{B} = \text{O}$ ) лежат на одной прямой. Молекулы этого типа принадлежат к точечной группе  $C_s$  и имеют шесть нормальных колебаний. Единственное исследование спектра  $\text{HBO}_2$  было выполнено в 1960 г. Уайтом, Манном, Уолшем и Соммером [4239], которые получили инфракрасный спектр испускания паров  $\text{HB}^{11}\text{O}_2$ ,  $\text{HB}^{10}\text{O}_2$ ,  $\text{DB}^{11}\text{O}_2$  и  $\text{DB}^{10}\text{O}_2$  при нагревании  $\text{B}_2\text{O}_3$  в атмосфере паров воды. В спектре  $\text{HBO}_2$  наблюдались три частоты: 3680, 2030 и 1420  $\text{см}^{-1}$ , отождествленные авторами с основными частотами валентных колебаний связей  $-\text{O}-\text{H}$  ( $\nu_1$ ),  $-\text{B}=\text{O}$  ( $\nu_2$ ) и  $=\text{B}-\text{O}-$  ( $\nu_3$ ) соответственно<sup>1</sup>. Частоты трех деформационных колебаний в спектре не наблюдались, хотя в области 1300  $\text{см}^{-1}$ , где должна быть расположена полоса, соответствующая деформационному колебанию  $\text{B}-\text{O}-\text{H}$  ( $\nu_4$ ), наблюдалась слабая полоса, смещавшаяся в спектре  $\text{DBO}_2$  в область 1000  $\text{см}^{-1}$ . Однако однозначное отнесение этой полосы к молекуле метаборной кислоты оказалось невозможным, так как в этой области расположены полосы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Авторы работы [4239] приняли  $\nu_4 = 1250 \text{ см}^{-1}$ . Основные частоты деформационных колебаний  $\text{O}=\text{B}-\text{O}$  (плоскостного  $\nu_5$  и внеплоскостного  $\nu_6$ ) были оценены равными 600 и 700  $\text{см}^{-1}$  на основании значений основных частот аналогичных колебаний в молекулах  $\text{HN}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Ранее основные частоты молекулы  $\text{HBO}_2$  оценивались при подготовке первого издания настоящего Справочника на основании значений частот изоэлектронных молекул и были приняты равными 3680, 2200, 1300, 1000, 610 и 700  $\text{см}^{-1}$  соответственно, что находится в прекрасном согласии с данными, полученными в работе [4239].

Значения основных частот  $\text{HBO}_2$ , принятые в настоящем Справочнике на основании результатов исследования инфракрасного спектра метаборной кислоты и приближенных оценок, приведены в табл. 210. Там же приведено произведение главных моментов инерции  $\text{HBO}_2$ , вычисленное, принимая  $r_{\text{B}=\text{O}} = 1,20$ ,  $r_{\text{B}-\text{O}} = 1,36$ ,  $r_{\text{O}-\text{H}} = 0,96 \text{ \AA}$  и  $\angle \text{HOB} = 105^\circ$ . Погрешности принятых значений частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , и  $\nu_3$ , по-видимому, не превышают  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ ; в значениях частот  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$  они существенно больше и не могут быть точно оценены. Можно предполагать, что они не превышают  $\pm 100 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_5$  и  $\nu_6$  и  $\pm 150 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_4$ .

**$\text{H}_3\text{BO}_3$ .** Спектр и молекулярная структура ортоборной кислоты в газообразном состоянии экспериментально не исследовались. Однако имеется значительное число работ, посвященных изучению инфракрасного спектра различных изотопных модификаций кристаллической борной кислоты и спектра комбинационного рассеяния ее растворов, что позволяет сделать приближенную оценку молекулярных постоянных  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

<sup>1</sup> В спектре  $\text{DBO}_2$  вместо полосы 3680  $\text{см}^{-1}$  наблюдалась полоса в области 2750  $\text{см}^{-1}$ .

Рентгенографические [4372a] и электронографические [1207a, 1207б] исследования показали, что борная кислота в кристаллическом состоянии состоит из двумерных плоских слоев, находящихся на сравнительно большом расстоянии (3,18 Å) друг от друга и связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В плоском слое группа В(ОН)<sub>3</sub> имеет симметрию  $C_{3h}$ .

Ландсберг и Барышанская [272a] исследовали спектр комбинационного рассеяния борной кислоты и показали, что валентная частота ОН испытывает значительное смещение и уширение. Это явилось подтверждением ранее высказанного предположения Бернала и Мегу [758в] о том, что в борной кислоте имеет место водородная связь между группами В(ОН)<sub>3</sub>. Поскольку силы водородной связи на порядок меньше, чем силы, действующие между атомами в пределах молекулы, группу Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> кристаллической борной кислоты можно с удовлетворительным приближением рассматривать как изолированную молекулу и интерпретировать частоты, наблюдаемые в спектре кристаллической борной кислоты, как связанные с колебаниями молекулы Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>.

Захариасен [4372a] на основании рентгенографических измерений определил следующие значения длин связей и углов между связями в кристаллической борной кислоте:  $r_{\text{В-О}} = 1,362$ ,  $r_{\text{О-Н}} = 0,88$  Å,  $\angle \text{ОВО} = 120^\circ$  и  $\angle \text{ВОН} = 114^\circ$ . Позднее Каули [1207a, 1207б], исследуя электронографическим методом водородную связь в кристаллической борной кислоте, нашел  $r_{\text{В-О}} = 1,36$  и  $r_{\text{О-Н}} = 1,00-1,05$  Å. Последнее значение много лучше, чем значение, найденное Захариасеном, согласуется с результатами исследований межатомного расстояния О—Н в различных кристаллических соединениях, в которых имеет место водородная связь, искажающая межатомное расстояние О—Н и угол ХОН (см. [3248a]).

Можно предполагать, что структура группы Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> в кристаллической борной кислоте должна в основном сохраняться в изолированной молекуле Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>. Однако в молекуле Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> межатомное расстояние О—Н должно иметь величину, близкую к длине связи О—Н в других соединениях ( $0,95 \pm 0,02$  Å), а величина угла ВОН должна быть близка к обычному значению угла между связями атома кислорода (порядка  $105 \pm 10^\circ$ ). В соответствии с этим в настоящем Справочнике принимается, что молекула Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> является плоской, относится к точечной группе симметрии  $C_{3h}$  и характеризуется следующими значениями структурных параметров:  $r_{\text{В-О}} = 1,36 \pm 0,02$ ,  $r_{\text{О-Н}} = 0,95 \pm 0,02$  Å,  $\angle \text{ОВО} = 120^\circ$  и  $\angle \text{ВОН} = 105 \pm 10^\circ$ . Соответствующее этим параметрам значение произведения главных моментов инерции молекулы Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> приведено в табл. 210.

Плоская молекула Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> должна иметь три невырожденных колебания типа  $A'$  ( $\nu_1$  — валентное колебание О—Н,  $\nu_2$  — валентное колебание В—О,  $\nu_3$  — деформационное колебание ВОН), два невырожденных колебания типа  $A''$  ( $\nu_4$  — деформационное колебание ВО<sub>3</sub>,  $\nu_5$  — крутильное колебание О—Н), четыре дважды вырожденных колебания типа  $E'$  ( $\nu_6$  — валентное колебание О—Н,  $\nu_7$  — валентное колебание В—О,  $\nu_8$  — деформационное колебание ОВО,  $\nu_9$  — деформационное колебание ВОН) и дважды вырожденное колебание типа  $E''$  ( $\nu_{10}$  — крутильное колебание О—Н). Колебания типов  $A'$ ,  $E'$  и  $E''$  активны в спектре комбинационного рассеяния, а колебания типа  $A''$  и  $E'$  активны в инфракрасном спектре. Результаты исследования инфракрасного спектра [2810a, 2913a, 3688] и спектра комбинационного рассеяния [272a, 544a, 2065a, 2316a, 2500, 2924б, 2688a, 4078a, 372a, 800a, 1430a] кристаллической борной кислоты и ее растворов в воде, метаноле и других растворителях удовлетворительно согласуются между собой. Имеющиеся расхождения связаны в основном с тем, что некоторые исследования относятся к спектрам кристаллической борной кислоты, а другие получены для растворов борной кислоты. Кроме того, некоторая разница в значениях частот обусловлена значительной шириной полос в инфракрасном спектре и трудностью определения максимумов полос.

Наиболее детальные исследования инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния различных изотопных модификаций борной кислоты выполнены Бетеллом и Шепардом [800a], Сервоссом и Кларком [3688] и Сидоровым и Соболевым [372a]. Полученные в перечисленных работах данные подтверждаются более ранними и менее полными исследованиями [544a, 1430a, 2065a, 2316a, 2500, 2810a, 2913a, 2924б, 4078a]. На основании анализа результатов измерений, выполненных в работах [800a и 3688], Писториус [3251] рекомендовал для молекулы Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> следующие значения основных частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 3250$ ,  $\nu_2 = 1060$ ,  $\nu_3 = 881$ ,  $\nu_4 = 648$ ,  $\nu_5 = 824$ ,  $\nu_6 = 3150$ ,  $\nu_7 = 1428$ ,  $\nu_8 = 544$ ,  $\nu_9 = 1183$ ,  $\nu_{10} = 209$ . Вычисленные Писториусом на основании этих значений силовые постоянные

хорошо описывают силовое поле молекулы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (рассчитанные частоты согласуются с частотами, измеренными экспериментально в пределах 3—5% <sup>1</sup>).

Сидоров и Соболев в работе [372a], которая, очевидно, осталась неизвестной Писториусу, исследовали инфракрасные спектры борной кислоты с естественной смесью изотопов и борной кислоты, обогащенной изотопом  $\text{B}^{10}$  (в области частот 450—4000  $\text{см}^{-1}$ ), и на основании полученных данных и анализа ранее опубликованных работ рекомендовали следующие значения частот (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 3170$ ,  $\nu_2 = 886$ ,  $\nu_3 = 1169$ ,  $\nu_4 = 658$ ,  $\nu_5 = 729$ ,  $\nu_6 = 3240$ ,  $\nu_7 = 1448$ ,  $\nu_8 = 550$ ,  $\nu_9 = 1198$ , которые удовлетворительно согласуются со значениями, выбранными Писториусом <sup>2</sup>.

В настоящем Справочнике для основных частот молекулы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  принимаются значения, приведенные в табл. 210. Они округлены и близки к средним из значений, найденных в работах [800a, 3688, 372a]. Возможная погрешность в принятых значениях частот составляет 5—10%.

Поскольку в молекуле  $\text{H}_3\text{BO}_3$  три группы соединены с атомом бора одинарными связями  $\text{B}-\text{O}$ , в этой молекуле имеет место вращение групп  $\text{OH}$  вокруг связи  $\text{B}-\text{O}$ . Приведенный момент инерции  $\text{H}_3\text{BO}_3$  был вычислен по формуле (II.234), которая в первом приближении справедлива для случая нескольких волчков [3255]. Для каждого волчка было найдено значение  $I_{\text{пр}} = 1,297 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ , которое после округления приведено в табл. 210 принятых значений молекулярных постоянных  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Величина потенциального барьера для внутреннего вращения в молекуле  $\text{H}_3\text{BO}_3$  неизвестна. Оценка на основании самых общих соображений с учетом пространственных соотношений и сравнения величин потенциальных барьеров в различных молекулах с аналогичным волчком (главным образом в спиртах) приводит к значению  $V_0 = 2000 \pm 1000 \text{ кал/моль}$  (см. табл. 210) (при условии, что потенциальная кривая имеет два минимума, т. е.  $n = 2$ ). Следует отметить, что такое же значение для величины потенциального барьера было принято в работе Эванса, Прозена и Уагмана [1515] при расчете термодинамических функций  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**$\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$ .** В литературе отсутствуют экспериментальные данные о молекулярных постоянных  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$ . Частоты колебаний и структурные параметры этих молекул были оценены приближенно в работе Татевского, Вейц и Гурвича [51]. При оценке предполагалось, что  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$  имеют нелинейную симметричную структуру и принадлежат к точечной группе  $C_{2v}$  <sup>3</sup>. Предполагая, что связи в этих молекулах осуществляются двумя  $p$ -электронами атома бора, авторы работы [51] пришли к выводу, что угол  $\text{X}-\text{B}-\text{X}$  должен иметь величину в пределах от 90 до 120° и приняли его равным  $110 \pm 10^\circ$ . Межатомные расстояния в молекулах  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$  приняты равными значениям межатомных расстояний в молекулах  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$ :  $r_{\text{B-F}} = 1,30 \pm 0,03$  и  $r_{\text{B-Cl}} = 1,73 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . На основании принятых значений структурных параметров рассчитывались моменты инерции, приведенные в табл. 211.

Трехатомные молекулы, относящиеся к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , имеют три основные частоты. Основные частоты молекул  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$  вычислялись в работе [51] тремя различными путями на основании различных значений силовых постоянных. Расчет проводился по уравнениям (П4.30) и по уравнениям (П4.29), принимая, что силовые постоянные  $\text{VX}_2$  равны силовым постоянным  $\text{VX}_3$ , рассчитанным соответственно: а) без учета взаимодействий углов друг с другом и угла со связью и б) с учетом таких взаимо-

<sup>1</sup> Это обстоятельство является дополнительным подтверждением справедливости исходного предположения о том, что частоты колебаний кристаллической борной кислоты можно рассматривать как относящиеся к изолированной молекуле  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

<sup>2</sup> Имеется лишь расхождение в отнесении некоторых частот. В отличие от Писториуса, Сидоров и Соболев относят частоту 886  $\text{см}^{-1}$  к валентному колебанию связи  $\text{B}-\text{O}$ , а к деформационному колебанию  $\text{BON}$  — частоту 1169  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в работе [372a] частота 3170  $\text{см}^{-1}$  отнесена к симметричному валентному колебанию  $\text{O}-\text{H}$  связи, а частота 3240  $\text{см}^{-1}$  — к антисимметричному колебанию. Эта разница в интерпретации частот практически не влияет на значения термодинамических функций  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , так как первые две частоты относятся к одному и тому же типу колебаний ( $A'$ ), а значения частот валентных колебаний  $\text{O}-\text{H}$  велики и весьма близки друг к другу.

<sup>3</sup> Согласно работе Уолша [4139], рассматриваемые молекулы должны быть нелинейными, так как они имеют 17 валентных электронов.

действий. Кроме того, поскольку предположение о равенстве силовых постоянных молекул  $BX_2$  силовым постоянным  $BX_3$  достаточно произвольно, в работе [51] был выполнен также расчет основных частот  $BX_2$  по уравнениям (П4.29) с силовыми постоянными связи  $B-X$ ,

Таблица 211

Принятые значения молекулярных постоянных  $BF_2$ ,  $BCl_2$ ,  $BF_3$  и  $BCl_3$

| Молекула     | $\nu_1$   | $\nu_2$ | $\nu_3$    | $\nu_4$              | $I_A I_B I_C$                | $\sigma$ |
|--------------|-----------|---------|------------|----------------------|------------------------------|----------|
|              | $см^{-1}$ |         |            |                      | $10^{-117} (г \cdot см^2)^3$ |          |
| $BF_2$       | 1260      | 420     | 1420       | —                    | 45                           | 2        |
| $B^{10}F_3$  | 888       | 718,23  | 1504,8 (2) | 482,0 (2)            | 999                          | 6        |
| $B^{11}F_3$  | 888       | 691,45  | 1453,5 (2) | 480,4 (2)            |                              |          |
| $BCl_2$      | 800       | 210     | 900        | —                    | 915                          | 2        |
| $B^{10}Cl_3$ | 471       | 480     | 995 (2)    | 244 (2) <sup>a</sup> | 36915                        | 6        |
| $B^{11}Cl_3$ | 471       | 460     | 956 (2)    | 243 (2)              |                              |          |

<sup>a</sup> Рассчитано по правилу произведений Теллера — Редлиха.

принятыми равными силовым постоянным соответствующих двухатомных молекул  $BX$ , и с деформационными постоянными и силовыми постоянными взаимодействия связей, удовлетворяющими соотношениям

$$\frac{f}{f_{B-X}}(BX_2) = \frac{f}{f_{B-X}}(BX_3).$$

На основании сопоставления результатов указанных выше расчетов в работе [51] рекомендуются значения основных частот молекул  $BF_2$  и  $BCl_2$ , приведенные в табл. 211 и принятые в настоящем Справочнике<sup>1</sup>. Поскольку расхождения между значениями частот, рассчитанными различными путями, не превосходят 10%, можно полагать, что ошибки в этих величинах имеют тот же порядок. Поскольку в молекулах  $BF_2$  и  $BCl_2$  имеется один неспаренный электрон, их основные электронные состояния должны быть дублетными.

$BF_3$ . Анализ спектроскопических данных [554, 620, 619, 1637, 4363, 3070, 2710, 290], результаты электронографических исследований [910, 2600], а также результаты измерений дипольного момента [2620, 3047] показывают, что молекула  $BF_3$  плоская, симметричная, имеет форму правильного треугольника, в вершинах которого расположены атомы фтора, а в центре симметрии находится атом бора. Такая молекула относится к точечной группе симметрии  $D_{3h}$  и имеет четыре основных частоты, соответствующие колебаниям типа  $A'$  ( $\nu_1$ ),  $A''$  ( $\nu_2$ ) и  $E'$  ( $\nu_3$  и  $\nu_4$ ). В инфракрасном спектре неактивна частота  $\nu_1$ , а в спектре комбинационного рассеяния — частота  $\nu_2$ . Частоты дважды вырожденных колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  активны как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Спектр комбинационного рассеяния  $BF_3$  впервые исследовали Андерсон, Лассеттр и Йост [554]. В 1938 г. Йост, Де-Волт, Андерсон и Лассеттр [4363] провели более тщательное измерение спектра комбинационного рассеяния газообразного трехфтористого бора и показали, что единственной сильной линией в спектре, относящейся к молекуле  $BF_3$ , является линия с частотой  $888 см^{-1}$ , которую авторы работы [4363] интерпретировали как связанную с полностью симметричным колебанием  $\nu_1$ . Эта интерпретация подтверждалась отсутствием изотопного смещения в полосе при замещении  $B^{10}$  изотопом  $B^{11}$ . Наблюдаемую в спектре низкочастотную полосу, расположенную в области  $439-513 см^{-1}$ , авторы работы [4363] отнесли к колебанию  $\nu_4$ .

<sup>1</sup> Расчет основных частот  $BF_2$  по силовым постоянным  $BF_3$ , рекомендуемым в работе Губо, Бьюса и Кампмана [1830], приводит к значениям  $\nu_1 = 1250$ ,  $\nu_2 = 490$ ,  $\nu_3 = 1380 см^{-1}$ , которые в пределах указанных ошибок согласуются со значениями, принятыми в Справочнике.

Инфракрасный спектр поглощения газообразного  $\text{BF}_3$  в области от 10 000 до 667  $\text{см}^{-1}$  (1—15  $\mu\text{к}$ ) на призменном спектрометре впервые получили Бейли, Хейл и Томпсон [620, 619]. Однако наличие большого числа полос, обусловленных недостаточной чистотой исследуемого препарата, затруднило интерпретацию результатов.

Гейдж и Баркер [1637] исследовали инфракрасный спектр  $\text{BF}_3$  на приборе с решеткой и расширили исследуемую область до 500  $\text{см}^{-1}$  (20  $\mu\text{к}$ ). В спектре было обнаружено шесть полос, связанных с основными колебаниями  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , и первый обертоном колебания  $\nu_3$ . В работе [1637] приводятся значения  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  соответственно для  $\text{B}^{10}\text{F}_3$  и  $\text{B}^{11}\text{F}_3$ . Следует отметить, что точному измерению максимумов полос мешали полосы воды и углекислого газа, маскирующие структуру исследуемого спектра.

Нильсен [3070] для устранения влияния атмосферных полос продувал корпус спектрального прибора сухим азотом. В полученном спектре он тщательно промерил вращательную структуру полосы  $\nu_2$ , выполнил на основании полученных данных анализ вращательной структуры и определил волновые числа начал полос  $\nu_2$  для  $\text{B}^{10}\text{F}_3$  и  $\text{B}^{11}\text{F}_3$  (соответственно 718,23 и 691,45  $\text{см}^{-1}$ ) и значения вращательных постоянных  $B'' = 0,35272$ ,  $B' = 0,35288$  и  $D'' = D' = 13,72 \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^{-1}$ . Найденное значение вращательной постоянной в основном состоянии позволило вычислить момент инерции молекулы  $\text{BF}_3$  относительно оси, расположенной в плоскости молекулы  $I_B = 79,34 \cdot 10^{-40}$  г  $\cdot \text{см}^2$ , и значение межатомного расстояния  $r_{\text{B-F}} = 1,295$  Å, что хорошо согласуется с результатами электронографических измерений ( $r_{\text{B-F}} = 1,30$  Å).

Значения основной частоты  $\nu_3$  изотопных молекул  $\text{BF}_3$  были уточнены в работах Линдемана и Вильсона [2617], Мак-Кина [2710], Мальцева, Москвитиной и Татевского [290] и Вандеррина [4056]. Линдеман и Вильсон получили для  $\text{B}^{11}\text{F}_3$  и  $\text{B}^{10}\text{F}_3$  значения  $\nu_3$ , равные соответственно 1453,5 и 1504,7  $\text{см}^{-1}$ . Работа Мак-Кина была посвящена измерению интенсивности инфракрасных полос поглощения молекулы  $\text{BF}_3$ . Спектр регистрировался на двухлучевом спектрометре с призмами из  $\text{CaF}_2$  и  $\text{KBr}$ . Найденные значения  $\nu_3$  ( $\text{B}^{10}\text{F}_3$ ) = 1504,7 и  $\nu_3$  ( $\text{B}^{11}\text{F}_3$ ) = 1453,6  $\text{см}^{-1}$  прекрасно согласуются с результатами, полученными Линдеманом и Вильсоном, и являются более точными, чем величины, приводимые в работе Гейджа и Баркера [1637]. Воспользовавшись правилом произведений Теллера — Редлиха и соотношением  $x'_i = x_i (\nu'_i/\nu_i)^2$ , справедливым для изотопных молекул, а также значениями частот  $\nu_2$ , найденными в работе Нильсена [3070], и  $\nu_4$ , найденными в работе [1637], Ман-Кин вычислил следующие значения постоянных ангармоничности и нулевых частот колебаний  $\omega_2^0$ ,  $\omega_3^0$  и  $\omega_4^0$  для молекул  $\text{B}^{10}\text{F}_3$  и  $\text{B}^{11}\text{F}_3$ <sup>1</sup>:

$$\begin{array}{l} \text{B}^{10}\text{F}_3 \left\{ \begin{array}{lll} \omega_2^0 = 760,00 & x_2 = 0,058 & \nu_2 = 718,13 \\ \omega_3^0 = 1607,5 & x_3 = 0,068 & \nu_3 = 1504,7 \\ \omega_4^0 = 510,9 & x_4 = 0,06 & \nu_4 = 482,1 \end{array} \right. \\ \text{B}^{11}\text{F}_3 \left\{ \begin{array}{lll} \omega_2^0 = 730,17 & x_2 = 0,056 & \nu_2 = 691,54 \\ \omega_3^0 = 1549,6 & x_3 = 0,066 & \nu_3 = 1453,6 \\ \omega_4^0 = 509,2 & x_4 = 0,06 & \nu_4 = 480,4 \end{array} \right. \end{array}$$

В работе Мальцева, Москвитиной и Татевского, посвященной изучению изотопного эффекта и уточнению инфракрасного спектра  $\text{BF}_3$ , спектр естественного и обогащенного изотопом  $\text{B}^{10}$  (85%)  $\text{BF}_3$  исследовался в области от 10 000 до 1000  $\text{см}^{-1}$  (1—10  $\mu\text{к}$ ). Авторами этой работы были получены значения частоты  $\nu_3$  (1504,8 и 1453,2  $\text{см}^{-1}$ ), совпадающие с величинами, найденными Мак-Кинном [2710] и Линдеманом и Вильсоном [2617], и ряд комбинационных полос и обертонов в области от 10 000 до 2000  $\text{см}^{-1}$  (1—5  $\mu\text{к}$ ). Расчет постоянных ангармоничности в работе [290] не проводился.

Уточнению значений частот комбинационных полос и обертонов в инфракрасном спектре  $\text{BF}_3$  посвящена также работа Вандеррина [4056], в которой были изучены спектры с природ-

<sup>1</sup> При расчете частоты  $\omega_4^0$  предполагалось, что  $x'_4 = x_4$ .

ным содержанием изотопов бора и  $\text{BF}_3$ , содержащего около 96%  $\text{B}^{10}$ . Частоты в области  $1500 \text{ см}^{-1}$  были измерены с точностью до  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ , а точность измерения частот в области  $3000 \text{ см}^{-1}$  составляла  $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ . Найденные Вандеррином значения частот  $\nu_1 + 2\nu_4$ ,  $\nu_3 + \nu_4$ ,  $2\nu_1 + \nu_4$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_3$  и  $2\nu_1 + \nu_3$  в пределах  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$  совпадают со значениями, приводимыми в работе Мальцева, Москвитиной и Татевского [290]. Значения  $\nu_3(\text{B}^{10}\text{F}_3) = 1504,8$  и  $\nu_3(\text{B}^{11}\text{F}_3) = 1453,9 \text{ см}^{-1}$ , найденные Вандеррином, отличаются от величин, полученных в работах [290, 2617], на десятые доли обратного сантиметра.

Как показывает рассмотрение результатов приведенных выше работ, имеющиеся данные о частотах обертонов и комбинационных полос недостаточны для вычисления полного набора постоянных ангармоничности, входящих в выражение для колебательной энергии молекулы  $\text{BF}_3$ . Поэтому в настоящем Справочнике для расчета термодинамических функций  $\text{BF}_3$  рекомендуются значения основных частот, найденные в работах [1637, 4363, 3070, 2710, 290, 4056, 2617] и приведенные в табл. 211. В той же таблице приведено значение произведения моментов инерции  $\text{BF}_3$ , рассчитанное на основании межатомного расстояния  $r_{\text{B-F}}$ , полученного Нильсеном [3070] в результате анализа тонкой структуры полосы  $\nu_2$ .

Ультрафиолетовый спектр поглощения газообразного трехфтористого бора исследовал Кауфман [2335]. На основании полученных данных он пришел к выводу, что первое стабильное возбужденное состояние расположено приблизительно на  $49\,600 \text{ см}^{-1}$  выше основного электронного состояния молекулы  $\text{BF}_3$ .

**$\text{BCl}_3$ .** Электронографические измерения [2600], исследование спектра [554], а также результаты измерения дипольного момента [755] показывают, что молекула  $\text{BCl}_3$ , так же как и  $\text{BF}_3$ , имеет форму плоского равностороннего треугольника с атомом бора в центре и относится к точечной группе симметрии  $D_{3h}$ .

Спектр комбинационного рассеяния жидкой  $\text{BCl}_3$  впервые получил Багавантам [809]. В исследованном спектре наблюдались две частоты:  $470$  и  $255 \text{ см}^{-1}$ . Позднее Венкатесварлу [4084], изучая спектр жидкого  $\text{BCl}_3$ , нашел полосы, отвечающие частотам  $472$ ,  $255$  и  $947 \text{ см}^{-1}$ . (В работе [4084] отмечалось, что интенсивность последних двух полос мала и они, вероятно, являются дублетными.) Наиболее полное исследование спектра комбинационного рассеяния  $\text{BCl}_3$  выполнили Андерсон, Лассеттр и Йост [554]. Спектр  $\text{BCl}_3$  снимался при комнатной температуре. Результаты проводившихся одновременно поляризационных измерений облегчили интерпретацию наблюдаемого спектра. Полосу с частотой  $471 \text{ см}^{-1}$  авторы этой работы отнесли к колебанию  $\nu_1$ , полосы при  $946$  и  $989 \text{ см}^{-1}$  — к частоте  $\nu_3$  молекул  $\text{B}^{12}\text{Cl}_3$  и  $\text{B}^{10}\text{Cl}_3$  соответственно, а четкую полосу при  $902 \text{ см}^{-1}$  интерпретировали как обертон деформационного колебания  $2\nu_2$ .

Инфракрасный спектр газообразного  $\text{BCl}_3$  впервые получил Касси [1071] в области от  $3300$  до  $670 \text{ см}^{-1}$  ( $3\text{--}15 \text{ мк}$ ). В спектре наблюдалось девять полос, которые Касси отнес к основным и комбинационным частотам и обертонам. Как было показано затем в работе Андерсона, Лассеттра и Йоста [554], это отнесение неправильно. Впоследствии Скраби, Лачер и Парк [3668a] вновь исследовали инфракрасный спектр газообразного  $\text{BCl}_3$  в той же области, что и Касси, и измерили положения 15 полос, принадлежащих молекулам  $\text{B}^{10}\text{Cl}_3$  и  $\text{B}^{11}\text{Cl}_3$ . Измерения и расчеты, выполненные авторами [3668a], подтвердили интерпретацию спектра, данную в работе [554], и позволили уточнить значения частот  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . На основании собственных данных и анализа предыдущих работ Скраби, Лачер и Парк рекомендовали значения основных частот молекул  $\text{B}^{10}\text{Cl}_3$  и  $\text{B}^{11}\text{Cl}_3$ , которые принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 211.

Леви и Брокуэй [2600] в результате электронографического исследования нашли, что межатомное расстояние  $\text{B—Cl}$  в молекуле  $\text{BCl}_3$  равно  $1,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и угол  $\text{Cl—B—Cl}$  равен  $120 \pm 3^\circ$ . Произведение моментов инерции молекулы  $\text{BCl}_3$ , рассчитанное для  $\angle \text{Cl—B—Cl} = 120^\circ$  и  $r_{\text{B-Cl}} = 1,73 \text{ \AA}$ , приведено в табл. 211.

Поскольку в спектре  $\text{BCl}_3$  до настоящего времени не удалось наблюдать изотопный эффект, обусловленный изотопами  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Cl}^{37}$ , приводимые в табл. 211 молекулярные постоянные относятся к естественной смеси изотопов хлора. В монографии Герцберга [152] рекомендуются значения основных частот  $\text{BCl}_3$ , найденные в работах Касси [1071] и Андерсона, Лассеттра и Йоста [554].

## § 92. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции бора и его соединений с кислородом, водородом, фтором, хлором и азотом в состоянии идеального газа были вычислены для температур от 293,15 до 6000° К по постоянным, принятым в предыдущем разделе, и приведены в табл. 267—271, 273—284 и 286 II тома Справочника. В расчетах термодинамических функций двухатомных и некоторых многоатомных соединений бора (см. ниже) учитывалось различие изотопных модификаций их молекул. Для двух газов ( $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$ ) в настоящем Справочнике приводятся данные [см. Приложение 5 и табл. 422 (II) и 423 (II)], позволяющие учитывать влияние межмолекулярного взаимодействия на термодинамические функции.

**В.** Поступательные составляющие в значениях термодинамических функций одноатомного бора вычислялись по формулам (II.8) и (II.9), принимая  $A_\Phi = -0,1849$  и  $A_S = 4,7833$  кал/г-атом·град, электронные составляющие — по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании уровней энергии, приведенных в табл. 207. Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций бора определяются отсутствием экспериментальных данных об энергии возбуждения состояния  $2s2p^2\ ^4P$  и пренебрежением состояниями с энергиями возбуждения свыше  $50\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Тем не менее при температурах до 6000° К погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  не превышают  $\pm 0,01$  кал/г-атом·град.

Термодинамические функции одноатомного бора вычислялись Кольским и др. [2462] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 8000^\circ\text{K}$ ), Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142] и Уилкинсом и Олтманом [4269] ( $T \leq 6000^\circ\text{K}$ ); в сводке Сталла и Зинке [3894] таблица термодинамических функций бора принята по данным [2142]. Расхождения между значениями, приведенными в табл. 267 (II) и работе [2462], не превосходят  $0,01$  кал/г-атом·град и обусловлены главным образом различием принятых значений физических постоянных; расхождения с данными [2142] достигают  $0,03$  кал/г-атом·град в значении  $S_{6000}^0$  и, помимо различия в значениях физических постоянных, объясняются пренебрежением в работе [2142] возбужденными состояниями атома бора.

Значения термодинамических функций одноатомного бора, приведенные в первом издании настоящего Справочника и в работе Уилкинса и Олтмана, согласуются с данными табл. 267 (II) в пределах  $0,001$  кал/г-атом·град.

**$\text{B}_2$  и  $\text{BO}$ .** Термодинамические функции двухатомного бора и окиси бора, приведенные в табл. 268 (II) и 269 (II), вычислялись по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях были вычислены по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137), (II.138)] для природной смеси изотопов бора. Расчеты были выполнены по усредненным значениям молекулярных постоянных  $\text{B}_2$  и  $\text{BO}$ , найденным по уравнениям (I.45) на основании постоянных, приведенных в табл. 208. Расчеты были выполнены без ограничения числа вращательных состояний молекул  $\text{B}_2$  и  $\text{BO}$ . Хотя молекулы  $\text{B}_2$  и  $\text{BO}$  имеют мультиплетные основные электронные состояния, значения  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.161) и (II.162) были приняты равными нулю, поскольку постоянные спин-орбитальной связи неизвестны. В табл. 212 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора в термодинамических функциях этих газов, значения  $\theta$  и  $x$  — для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, а также коэффициенты в уравнениях (II.137) и (II.138); соответствующие значения вычислены по «эффективным» значениям молекулярных постоянных. Поскольку молекулы  $\text{B}_2$  и  $\text{BO}$  имеют основные электронные состояния  $^3\Sigma$  и  $^2\Sigma$ , в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  этих газов включены слабые  $R \ln 3$  (для  $\text{B}_2$ ) и  $R \ln 2$  (для  $\text{BO}$ ). При расчете термодинамических функций  $\text{BO}$  составляющие состояния  $A^2\Pi$  молекул этого газа вычислялись по соотношениям (II.126) и (II.127); более высокие электронные состояния  $\text{BO}$  (см. табл. 208) в расчете не учитывались<sup>1</sup>. Составляющие состояния  $A^3\Sigma$  молекулы  $\text{B}_2$  вычислялись по уравнениям (II.120), (II.121), т. е. без учета различия постоянных  $\text{B}_2$  в состояниях  $X^3\Sigma$  и  $A^3\Sigma$ .

<sup>1</sup> Составляющие состояния  $A^2\Pi$  вычислялись по постоянным подсостояния  $A^2\Pi_{1/2}$ , что не вносит ошибки в результаты расчета.

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $B_2$ ,  $BO$ ,  $BN$ ,  $BF$ ,  $BCl$  и  $BN$ 

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | кал/моль·град |         |
| $B_2$    | 1525,7   | 9,0523         | 1,1416               | 1,35                 | 0,567022           | 6,17                       | 1,5604        | 8,5159  |
| $BO$     | 2726,3   | 6,2742         | 0,9348               | 0,90                 | 0,38827            | 2,78                       | 2,0184        | 8,9739  |
| $BN$     | 3403,5   | 20,710         | 3,4785               | 13,55                | 0,058853           | 12,16 <sup>a</sup>         | -5,5476       | 1,4079  |
| $BF$     | 2026,0   | 8,0233         | 1,1134               | 1,29                 | 0,455400           | 4,36                       | 1,2743        | 8,2298  |
| $BCl$    | 1213,1   | 6,1186         | 0,9541               | 0,94                 | 1,01130            | 5,30                       | 4,1700        | 11,1255 |
| $BN$     | 2178,8   | 8,1210         | 1,5112               | 2,39                 | 0,420422           | 4,07                       | 4,1300        | 11,0855 |

$$^a \frac{f_0}{T^2} = -1,85 \cdot 10^{-10} \text{ град}^{-2}.$$

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций  $B_2$  и  $BO$  обусловлена отсутствием данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней соответствующих молекул в основном состоянии. В случае  $B_2$ , энергия диссоциации которого невелика, к этим погрешностям добавляются ошибки из-за пренебрежения необходимостью введения в расчет поправок для ограничения числа вращательных уровней молекулы, что приводит к погрешности порядка 0,1 кал/моль·град в значении  $\Phi_{6000}^*$ . Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К для двухатомного бора и его окиси составляют примерно  $\pm 0,02$ ,  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,2$  ( $B_2$ ) и  $\pm 0,01$ ,  $\pm 0,03$  и  $\pm 0,1$  ( $BO$ ) кал/моль·град, соответственно.

Ранее термодинамические функции  $B_2$  и  $BO$  вычислялись Уокером, Вулли и Фэйром (работа известна по сводке Хаффа и др. [2142]) для температур до 6000° К и Уилкинсом и Олтманом [4269] ( $T \leq 6000^\circ \text{ К}$ , в приближении модели жесткий ротор — гармонический осциллятор с введением поправок, вычисленных по методике Пеннингтона и Коба). Термодинамические функции  $BO$  вычисляли также Эванс, Прозен и Уагман [1515] ( $T \leq 2500^\circ \text{ К}$ ).

В случае  $BO$  расхождения между значениями термодинамических функций, приведенными в табл. 269 (II) и в работе [2142], совпадают с величиной составляющих состояния  $A^2\Pi$  этой молекулы (до 0,15 кал/моль·град в значении  $S_{6000}^0$ ). Это позволяет предполагать, что в расчете Уокера, Вулли и Фэйра возбужденные электронные состояния  $BO$  не учитывались.

В случае  $B_2$  значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$ , приведенные в сводке [2142] для  $T = 298,15^\circ \text{ К}$ , превышают данные табл. 268 (II) на 0,42 кал/моль·град. С увеличением температуры расхождения уменьшаются до 0,05 кал/моль·град в значении  $\Phi_{6000}^*$ , а в энтропии, пройдя через нуль, возрастают вновь, достигая примерно 0,5 кал/моль·град в значении  $S_{6000}^0$ , причем при высоких температурах энтропия  $B_2$  по данным [2142] меньше приведенной в настоящем Справочнике. Последнее позволяет предполагать, что расчет Уокера и др. для  $B_2$  был выполнен в приближении модели жесткий ротор — гармонический осциллятор. Расхождения между значениями функций при 298,15° К не могут быть объяснены. Однако одинаковая величина расхождений в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  и  $S_{298,15}^0$ , по-видимому, свидетельствует о том, что в работе американских авторов была допущена арифметическая ошибка порядка 0,4 кал/моль·град при вычислении поступательной или вращательной составляющей.

Термодинамические функции  $BO$ , вычисленные Уилкинсом и Олтманом близки к приведенным в сводке [2142]. При низких температурах они хорошо согласуются с данными табл. 269 (II); при высоких температурах расхождения возрастают и достигают примерно 0,2 кал/моль·град в  $S_{6000}^0$ . Величина расхождений свидетельствует, что в работе [4269] в рас-

чете не учитывалось состояние  $A^2\Pi$  молекулы  $BO$ . Термодинамические функции  $B_2$ , вычисленные в работе [4269], при  $T \leq 3000^\circ K$  хорошо согласуются с приведенными в табл. 268 (II). Однако с ростом температуры расхождения быстро возрастают, достигая соответственно 0,07 и 0,3 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^0$ . Эти расхождения, по-видимому, обусловлены неточностью методики Пеннингтона и Коба, использованной в работе [4269] для учета поправок на отклонения молекул  $B_2$  от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

Термодинамические функции  $B_2$  и  $BO$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**ВН.** Термодинамические функции газообразного моногидрида бора, приведенные в табл. 274 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] с введением поправок на ограничение числа вращательных состояний ВН в основном электронном состоянии  $X^1\Sigma$ . Расчет был выполнен по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 208. Ввиду отсутствия достоверных данных о колебательных постоянных ВН в состоянии  $X^1\Sigma$  различие постоянных молекул  $B^{10}N$  и  $B^{11}N$  в расчете не учитывалось.

В табл. 212 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), а также значения  $\theta$  и  $x$ , вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных ВН. Составляющие возбужденных электронных состояний  $a^3\Pi$  и  $A^1\Pi$  вычислялись без учета различия молекулярных постоянных ВН в этих состояниях и основном состоянии  $X^1\Sigma$  [уравнения (II.120) и (II.121)]. Применение более точной методики для учета возбужденных состояний неоправданно ввиду отсутствия надежных данных об энергии состояния  $a^3\Pi$ .

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций моногидрида бора обусловлены: а) отсутствием экспериментальных данных о колебательных постоянных ВН (до 0,05 *кал/моль·град* в  $\Phi_T^*$ ); б) отсутствием сведений об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основного состояния этой молекулы (до 0,1 *кал/моль·град* в  $\Phi_T^*$ ); в) пренебрежением различием постоянных изотопных модификаций ВН (порядка 0,01 *кал/моль·град*) и г) приближенным вычислением составляющих возбужденных состояний. Погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , приведенных в табл. 274 (II), имеют величины порядка 0,01; 0,1 и 0,3 *кал/моль·град*, соответственно.

Термодинамические функции моногидрида бора вычисляли Уокер, Вулли и Фэйр (см. сводку [2142]) для  $T \leq 6000^\circ K$ , Уорд и Хасси [4149] (от 2000 до 5000° K) и Уилкинс и Олтман [4269]. Два первых расчета были, по-видимому, выполнены в приближении модели жесткий ротатор-гармонический осциллятор, в связи с чем вычисленные в них величины существенно отличаются от приведенных в настоящем Справочнике. Соответствующие расхождения с данными [2142] при  $T = 6000^\circ K$  превышают 1,3 *кал/моль·град* в значении энтропии.

Значения  $\Phi_T^*$  для  $T \leq 5000^\circ K$ , близкие к приведенным в работах [2142, 4149], рекомендуются Маргрейвом в книге [2775].

В работе Уилкинса и Олтмана [4269] термодинамические функции ВН были вычислены для  $T \leq 6000^\circ K$ . Расхождения между данными Уилкинса и Олтмана и данными, приведенными в табл. 274 (II), достигают 0,14 *кал/моль·град* в  $\Phi_T^*$  и 0,57 *кал/моль·град* в  $S_T^0$  при 6000° K. Эти расхождения, по-видимому, обусловлены тем, что в работе [4269] применен более грубый метод расчета (метод Пеннингтона и Коба) и не учтены возбужденные электронные состояния ВН.

Расхождения между значениями функций ВН, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника (до 0,07 *кал/моль·град*), обусловлены дополнительным учетом состояния  $a^3\Pi$  и введением поправок на ограничение числа вращательных уровней основного состояния.

**BF и BC1.** Термодинамические функции однофтористого и однохлористого бора, приведенные в табл. 278 (II) и 282 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Зна-

чения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] без введения поправок для ограничения числа вращательных состояний молекул обоих газов.

Расчет проводился для природной смеси изотопов  $B^{10}$  и  $B^{11}$ , а также  $Cl^{35}$  и  $Cl^{37}$  (для  $BCl$ ) через «эффективные» значения молекулярных постоянных, вычисленные на основании постоянных, приведенных в табл. 208, при помощи соотношений (I.45).

В табл. 212 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), а также значения  $\theta$  и  $x$ , вычисленные по «эффективным» постоянным обеих молекул. Молекулы  $BF$  и  $BCl$  имеют возбужденные электронные состояния  $a^3\Pi$  с энергиями порядка 35 000 и 24 000  $cm^{-1}$  соответственно, однако экспериментальные данные об энергиях этих состояний отсутствуют. В связи с этим составляющие состояния  $a^3\Pi$ , а также  $A^1\Pi$  молекулы  $BCl$  вычислялись по наиболее простой методике [уравнения (II.120) и (II.121)], т. е. без учета различия постоянных молекул  $BCl$  в основном и возбужденных состояниях. Что касается возбужденных состояний молекулы  $BF$ , то они не принимались во внимание при вычислении термодинамических функций этого газа; связанные с этим упрощением ошибки не превышают 0,005  $кал/моль \cdot град$  в значениях  $\Phi_T^*$ .

Основные погрешности вычисленных термодинамических функций однофтористого и одноклористого бора связаны с отсутствием экспериментальных данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основных электронных состояний обеих молекул и тем, что принятые значения колебательных постоянных в двухчленных уравнениях приводят к схождению колебательных уровней основного состояния значительно ниже его диссоциационного предела. Однако благодаря большой величине частот колебаний и энергий диссоциации молекул рассматриваемых газов эти причины, а также пренебрежение необходимостью ограничения числа вращательных состояний молекул не приводят к значительным ошибкам в результатах расчетов. Общие погрешности в величинах  $\Phi_T^*$  имеют порядок 0,05  $кал/моль \cdot град$  при  $T = 3000^\circ K$  и 0,1  $кал/моль \cdot град$  при  $T = 6000^\circ K$ .

Термодинамические функции однофтористого бора приводились ранее в сводке Хаффа и др. [2142] для  $T \leq 6000^\circ K$  и работе Уорда и Хасси [4149] для температур от 2000 до 5000° K. В последней работе расчет был выполнен по неверным значениям постоянных  $BF$ , и его результаты отличаются от данных настоящего Справочника на 3,5—3,8  $кал/моль \cdot град$ . Расхождения с данными [2142] не превышают 0,2  $кал/моль \cdot град$  в  $\Phi_T^*$  и 0,5  $кал/моль \cdot град$  в  $S_T^\circ$  и, по-видимому, обусловлены тем, что в работе [2142] расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

В опубликованной недавно работе Олтмана [526] термодинамические функции  $BF$  и  $BCl$  были вычислены для  $T \leq 6000^\circ K$ . Расхождения между результатами этой работы и данными настоящего Справочника составляют в  $S_T^\circ$  до 0,05  $кал/моль \cdot град$  для  $BF$  и до 0,46  $кал/моль \cdot град$  для  $BCl$ . Эти расхождения обусловлены тем, что в работе [526] был применен менее точный метод расчета и не учитывались возбужденные электронные состояния  $BCl$ .

Термодинамические функции однофтористого бора, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны; функции  $BCl$  отличаются на величины, не превосходящие 0,04  $кал/моль \cdot град$  в значениях  $\Phi_T^*$  и 0,25  $кал/моль \cdot град$  — в  $S_T^\circ$ ; различия связаны с дополнительным учетом состояния  $a^3\Pi$  этой молекулы.

**BN.** Термодинамические функции нитрида бора, приведенные в таблице 286 (II), вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] без введения поправок для ограничения числа вращательных состояний. Величины  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.161) и (II.162) принимались равными нулю, так как постоянная спин-

<sup>1</sup> В Справочнике расчет функций  $BF$  был выполнен по постоянным, найденным в работе Кретьена [1100]. Термодинамические функции  $BF$ , вычисленные на основании постоянных, предложенных Онака [3141], отличаются от приведенных в табл. 278 (II) на 0,02—0,03  $кал/моль \cdot град$ .

орбитальной связи молекулы BN неизвестна. Расчет был выполнен на основании молекулярных постоянных BN, приведенных в табл. 208. Различие постоянных изотопных молекул  $B^{10}N$  и  $B^{11}N$  в расчете не учитывалось ввиду недостаточной точности известных постоянных. В табл. 212 приведены значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$ , значения  $\theta$  и  $\chi$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным BN.

Поскольку молекула BN имеет основное электронное состояние  $^3\Pi$ , в значения  $C_F$  и  $C_S$  были включены слагаемые  $R \ln 6$ . Составляющие состояния  $A^3\Pi$  молекулы BN вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121).

Основная погрешность вычисленных значений термодинамических функций нитрида бора при низких температурах обусловлена приближенным учетом мультиплетности вращательных уровней BN в основном состоянии  $^3\Pi$ . Эта погрешность может достигать 1—1,5 кал/моль·град. При более высоких температурах эта погрешность уменьшается, но становятся существенными погрешности из-за отсутствия данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней состояния  $X^3\Pi$  и пренебрежения необходимостью введения поправок для ограничения числа вращательных уровней. Следует также отметить, что по аналогии с  $C_2$  можно предполагать наличие у BN ряда электронных состояний с низкими энергиями возбуждения. Общая погрешность значений  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеет величину порядка 1—1,5 кал/моль·град.

Термодинамические функции нитрида бора, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

Маргрейв в книге [2775] приводит значения  $\Phi_T^*$  для  $T \leq 3000^\circ \text{K}$ , основанные на неизвестных данных. Эти значения превышают величины, приведенные в табл. 286 (II), на 2,76 кал/моль·град и, по-видимому, ошибочны. Келли [2363] приводит значения  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  для  $T \leq 2000^\circ \text{K}$ , однако величина  $S_{298}^\circ$  не приводится.

$\text{BO}_2$ . Термодинамические функции двуокиси бора, приведенные в табл. 270 II тома Справочника, были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242). Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных  $\text{BO}_2$ , приведенных в табл. 209. В табл. 213 приведены значения  $C_F$ ,  $C_S$  и  $\theta_n$ , вычисленные на основании принятых значений постоянных. Поскольку молекула  $\text{BO}_2$  имеет основное электронное состояние  $^2\Pi_g$ , в значения  $C_F$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 4$ ; учет расщепления компонент  $^2\Pi_{3/2}$  и  $^2\Pi_{1/2}$  этого состояния был выполнен по уравнениям (II.151) и (II.152) на основании постоянной спин-орбитальной связи,

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $\text{BO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , HBO,

| Вещество                | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $\theta_5$ | $\theta_6$ | $\theta_7$ |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                         | град       |            |            |            |            |            |            |
| $\text{BO}_2$           | 1539,5     | 667,6(2)   | 1902,1     | —          | —          | —          | —          |
| $\text{B}_2\text{O}_2$  | 3021,5     | 935,2      | 2719,3     | 719,4(2)   | 359,7(2)   | —          | —          |
| $\text{B}_2\text{O}_3$  | 2920,7     | 1179,8     | 1079,1     | 446,02     | 1093,5     | 2935,1     | 1345,3     |
| HBO                     | 3525       | 1007,2(2)  | 2589,8     | —          | —          | —          | —          |
| $\text{HBO}_2$          | 5294,7     | 2920,7     | 2043,1     | 1798,5     | 877,66     | 1007,2     | —          |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 4676,1     | 1266,1     | 1525,1     | 935,21     | —          | 4532,5(2)  | 2071,9(2)  |
| FBO                     | 1438,8     | 575,52(2)  | 3021,5     | —          | —          | —          | —          |
| $\text{BF}_2$           | 1812,9     | 604,29     | 2043,1     | —          | —          | —          | —          |
| $\text{BF}_3$           | 1277,7     | 1002,8     | 2104,7(2)  | 691,63(2)  | —          | —          | —          |
| $\text{BCl}_2$          | 1151       | 302,15     | 1294,9     | —          | —          | —          | —          |
| $\text{BCl}_3$          | 677,67     | 667,60     | 1385,6(2)  | 349,63(2)  | —          | —          | —          |

<sup>a</sup> Приведено значение  $C'_F$  и  $C'_S$ .

найденной Джонсом (см. табл. 209). Найденные таким образом значения  $R \ln \Delta_M$  и  $R \ln \Delta_M + RT \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta_M$  были добавлены к величинам, вычисленным по уравнениям (II.241) и (II.242). Молекула  $\text{VO}_2$  имеет 2 возбужденных электронных состояния с низкими энергиями. Составляющие этих состояний вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных  $\text{VO}_2$  в состояниях  $X^2\Pi$ ,  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$ .

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $\text{VO}_2$  обусловлены невозможностью учета отклонений молекулы  $\text{VO}_2$  от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, а также невысокой точностью принятого значения  $\nu_3$ . Эти погрешности оцениваются в  $\pm 0,2$ ;  $\pm 1$  и  $\pm 2$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К. Следует отметить, что расхождения между значениями термодинамических функций  $\text{VO}_2$ , приведенными в табл. 270 (II) и вычисленными по постоянным, оцененным авторами Справочника (см. стр. 706), составляют от 0,26 кал/моль·град в  $\Phi_{298,15}^*$  до 2 кал/моль·град в  $S_{6000}^\circ$ .

Другие расчеты термодинамических функций  $\text{VO}_2$  в литературе не публиковались.

**$\text{B}_2\text{O}_2$ .** Термодинамические функции димера одноокиси бора, приведенные в табл. 271 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по постоянным, принятым в табл. 209. В табл. 213 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора и значения  $\theta_n$  — для вычисления составляющих гармонического осциллятора. Последние вычислялись без учета различия частот отдельных изотопных модификаций молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$ .

Основные ошибки в вычисленных значениях термодинамических функций  $\text{B}_2\text{O}_2$  связаны с отсутствием экспериментальных данных об основных частотах и структуре этой молекулы (примерно  $\pm 2$  кал/моль·град в значении  $\Phi_{3000}^*$ ) и невозможностью учета отклонений молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$  от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (примерно 2 кал/моль·град в значении  $\Phi_{3000}^*$ ). Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеют величины порядка  $\pm 1$ ;  $\pm 4$  и  $\pm 6$  кал/моль·град.

За последние годы таблицы термодинамических функций  $\text{B}_2\text{O}_2$  были вычислены в работах Эванса, Прозена и Уагмана [1515] ( $T \leq 2500^\circ \text{K}$ ), Уилкинса и Олтмана [4269] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ) и Уайта и др. [4238] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ). Все расчеты были выполнены на основании оцененных значений постоянных молекулы  $\text{B}_2\text{O}_2$ : в работах [1515, 4269] были приняты значения постоянных, предложенных Инграмом с сотрудниками [2171], в работе [4238] — постоянные, полученные ее авторами (см. стр. 709). Расхождения между значениями термодинамических функций, вычисленными в этих работах и приведенными в табл. 271 (II), составляют в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  около 1,2—1,5 кал/моль·град, причем результаты расчетов [1515, 4269] больше данных табл. 271 (II), а результаты расчетов [4238] меньше последних. Расхождения между результатами всех расчетов почти полностью обусловлены различиями в принятых для расчетов значениях основных частот деформационных колебаний  $\text{B}_2\text{O}_2$   $\nu_4$  и  $\nu_5$ .

В книге [2775] Маргрейв приводит значения  $\Phi_T^*$  димера одноокиси бора при нескольких температурах. Эти данные, по-видимому, основаны на приближенных расчетах, выполненных в работе, оставшейся неизвестной авторам Справочника; они существенно отличаются от полученных в других работах.

Таблица 213

$\text{HVO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{FBO}$ ,  $\text{BF}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$

| $\theta_8$    | $\theta_9$ | $C_\Phi$             | $C_S$                |
|---------------|------------|----------------------|----------------------|
| кал/моль·град |            |                      |                      |
| —             | —          | 6,7781               | 13,7336              |
| —             | —          | 6,6724               | 13,6279              |
| 949,6         | 978,38     | 9,0598 <sup>a</sup>  | 17,0089 <sup>a</sup> |
| —             | —          | 1,3371               | 8,2926               |
| —             | —          | 3,3794 <sup>a</sup>  | 11,3285 <sup>a</sup> |
| 791,3 (2)     | 1712,2(2)  | 6,7851 <sup>a</sup>  | 14,7342 <sup>a</sup> |
| —             | —          | 5,6021               | 12,5576              |
| —             | —          | 5,0740 <sup>a</sup>  | 13,0231 <sup>a</sup> |
| —             | —          | 5,5731 <sup>a</sup>  | 13,5222 <sup>a</sup> |
| —             | —          | 9,6026 <sup>a</sup>  | 17,5517 <sup>a</sup> |
| —             | —          | 10,7911 <sup>a</sup> | 18,7402 <sup>a</sup> |

**НВО и FBO.** Термодинамические функции гидрид-оксида бора и фтор-оксида бора, приведенные в табл. 275 (II) и 281 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен по постоянным, приведенным в табл. 209. В табл. 213 приводятся значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также значения  $\theta_n$  для расчета колебательных составляющих по таблицам гармонического осциллятора.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций НВО и FBO обусловлены отсутствием экспериментальных данных о постоянных этих молекул, а также невозможностью учета отклонений молекул обоих газов от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Эти погрешности имеют величины порядка 0,5; 1,5 и 3 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К соответственно.

Термодинамические функции обоих газов впервые публикуются в литературе.

**B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Термодинамические функции окиси бора, приведенные в табл. 273 (II), были вычислены на основании постоянных молекулы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, принятых выше (см. табл. 210). Расчет был выполнен по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. В табл. 213 приведены значения постоянных  $C'_F$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также величин  $\theta_n$ , необходимых для расчетов по таблицам гармонического осциллятора.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций окиси бора обусловлены отсутствием достоверных данных об основных частотах B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также невозможностью учета отклонений этой молекулы от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Точная оценка величины этих погрешностей в настоящее время не может быть выполнена; можно принять, что они равны по порядку величины расхождениям между функциями, вычисленными по постоянным, предложенным в работах [4238, 52a]. В соответствии с этим в настоящем Справочнике принимается, что погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  равны  $\pm 1$ ,  $\pm 3$  и  $\pm 5$  *кал/моль·град* соответственно.

Термодинамические функции газообразной окиси бора за последние годы вычислялись в ряде работ (см. [2142, 1515, 4238, 2775]). Первый расчет, по-видимому, был выполнен в работе Уокера, Вулли и Фэйера, которая не была опубликована в периодической печати и стала известна по ссылкам в ряде американских источников. В этой работе для молекулы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была принята бипирамидальная структура и выполнена приближенная оценка ее основных частот. Термодинамические функции B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вычисленные Уокером, Вулли и Фэйером, приводятся в сводке Хаффа, Гордона и Моррелл [2142]; они были досчитаны и приняты в первом издании настоящего Справочника. Расхождения между значениями термодинамических функций окиси бора, приведенными в табл. 273 (II) и в этих изданиях, практически не зависят от температуры и имеют величину порядка 6,5 *кал/моль·град*. Они обусловлены главным образом различием чисел симметрии и произведений моментов инерции для бипирамидальной и угловой модели молекулы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работах [4238, 1515] термодинамические функции окиси бора были вычислены для температур до 6000 и 2500° К соответственно в предположении, что молекула B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет угловую структуру. Расчет Уайта и др. [4238] был выполнен на основании предложенной ими интерпретации инфракрасного спектра паров B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; результаты этого расчета меньше значений, приведенных в табл. 273 (II), на величины от 0,3 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  до 3 *кал/моль·град* в  $S_{6000}^{\circ}$ . Значения молекулярных постоянных B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, принятые в работе Эванса, Прозена и Уагмана [1515], неизвестны; полученные ими значения термодинамических функций хорошо согласуются (в пределах 0,5 *кал/моль·град* в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$ ) во всем интервале температур с данными настоящего Справочника.

Термодинамические функции окиси бора, приведенные Маргрейвом в книге [2775], близки к принятым в сводке Хаффа и др. [2142]; они, по-видимому, получены на основании приближенной оценки, принимая для B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бипирамидальную модель, или пересчитаны из данных Уокера, Вулли и Фэйера.

**HBO<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразной метаборной кислоты, приведенные в табл. 276 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244). Расчет был выполнен

в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по молекулярным постоянным, принятым в предыдущем разделе (см. табл. 210). В табл. 213 приведены значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также значения  $\theta_n$  для расчета колебательных составляющих  $H_3BO_3$ , вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных.

Основные погрешности термодинамических функций метаборной кислоты, приведенных в табл. 276 (II), обусловлены отсутствием экспериментальных данных об основных частотах  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$  молекулы  $H_3BO_3$ , а также постоянных агармоничности, центробежного растяжения и т. д. (порядка 0,5 и 1 кал/моль·град в  $\Phi_{3000}^*$  соответственно). Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К может быть оценена в  $\pm 0,2$ ;  $\pm 2$  и  $\pm 4$  кал/моль·град.

Впервые расчет термодинамических функций метаборной кислоты был выполнен при подготовке первого издания настоящего Справочника на основании тех же значений структурных параметров, которые приняты в данном издании, и близких значений основных частот (см. стр. 712). Расхождения между результатами этого расчета и данными, приведенными в табл. 276 (II), не превышают 0,5 кал/моль·град. Они обусловлены главным образом изменением значения частоты  $\nu_4$  по сравнению со значением, принятым в первом издании.

Уайт и др. [4239] рассчитали значения термодинамических функций для температур до 6000° К на основании молекулярных постоянных, близких к принятым в Справочнике. Результаты обоих расчетов согласуются в пределах 0,1 кал/моль·град. Эванс, Прозен и Уагман [1515] выполнили расчет термодинамических функций  $H_3BO_3$  до 2500° К на основании оцененных значений молекулярных постоянных. Данные, полученные этими авторами, существенно отличаются от приведенных в табл. 276 (II), причем расхождения увеличиваются с увеличением температуры и достигают примерно 1 кал/моль·град в  $S_{2500}^\circ$ .

В книге [2775] Маргрейв приводит для нескольких температур значения  $\Phi_T^*$  метаборной кислоты, не указывая работу, где они были получены. Эти данные ошибочны и при  $T = 1000^\circ$  К отличаются от полученных другими авторами на 6 кал/моль·град.

$H_3BO_3$ . Термодинамические функции газообразной ортоборной кислоты, приведенные в табл. 277 (II), были вычислены для температур 293,15—6000° К по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Значения  $\theta_n$ ,  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  (см. табл. 213), необходимые для расчетов по этим уравнениям, были вычислены на основании молекулярных постоянных  $H_3BO_3$ , приведенных в табл. 210. Составляющие заторможенного внутреннего вращения  $\Phi_{\text{вн.вр}}^*$  и  $S_{\text{вн.вр}}$  вычислялись по уравнениям (II.236) и (II.237), в которых величины  $(\Phi_{\text{св.вр}}^* - \Phi_{\text{вн.вр}}^*)$  и  $(S_{\text{св.вр}} - S_{\text{вн.вр}})$  находились по таблицам Питцера и Гуинна [3259] как функции  $\frac{1}{Q_{\text{св.вр}}} = \frac{6,28725}{\sqrt{T}}$  и  $V_0/RT = \frac{2000}{RT}$ . При расчете  $Q_{\text{св.вр}}$  по уравнению (II.231) принималось  $n = 2$ ; величина  $\sigma_i$  в уравнениях (II.236) — (II.237) была принята равной 1. Поскольку в молекуле  $H_3BO_3$  имеются три волчка, величины  $\Phi_{\text{вн.вр}}^*$  и  $S_{\text{вн.вр}}^\circ$  в уравнениях (II.243) и (II.244) утраивались. В то же время составляющие крутильных колебаний ( $\nu_5$  и  $\nu_{10}$ ) были приняты равными нулю.

Погрешности значений термодинамических функций ортоборной кислоты, приведенных в табл. 277 (II), при низких температурах обусловлены отсутствием экспериментальных данных о величине потенциального барьера для внутреннего вращения, при высоких температурах — отсутствием данных об основных частотах молекулы  $H_3BO_3$  (приняты основные частоты на основании исследований спектров кислоты в твердом состоянии). Принятой выше погрешности в значении потенциального барьера ( $\pm 1000$  кал/моль) соответствуют погрешности в  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К, равные  $\pm 1,5$ ,  $\pm 0,8$  и  $\pm 0,2$  кал/моль·град соответственно<sup>1</sup>. Погрешности, обусловленные возможной неточ-

<sup>1</sup> Если предположить, что внутреннее вращение вокруг связей В—О в молекуле  $H_3BO_3$  свободное, значение  $\Phi_{298,15}^*$  будет превышать значение, приведенное в табл. 277 (II), на 3 кал/моль·град; если же внутреннее вращение отсутствует, а имеют место крутильные колебания, оно будет меньше приведенного в табл. 277 (II) примерно на 5 кал/моль·град.

ностью принятых структурных параметров и основных частот молекулы  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , равны соответственно  $\pm 0,2$ ;  $\pm 1,5$  и  $\pm 3$  кал/моль·град, погрешности из-за пренебрежения ангармоничностью колебаний и другими отклонениями молекул  $\text{H}_3\text{BO}_3$  от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор имеют величины порядка 0,1; 1,5 и 3 кал/моль·град. Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  оцениваются в  $\pm 2$ ;  $\pm 4$  и  $\pm 6$  кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции газообразной ортоборной кислоты ранее вычислялись в работе Эванса, Прозена и Уагмана [1515] для температур до  $2500^\circ\text{K}$ . Результаты этого расчета согласуются в пределах 0,5 кал/моль·град со значениями, приведенными в табл. 277 (II). Маргрейв в книге [2775] приводит для  $\text{H}_3\text{BO}_3$  несколько значений  $\Phi_T^*$  ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ) без указания на источник, откуда получены эти данные. Приведенные им значения меньше данных табл. 277 (II) на 3—3,5 кал/моль·град.

$\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$ . Термодинамические функции двухфтористого и двуххлористого бора, приведенные в табл. 279 (II) и 283 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по молекулярным постоянным, принятым в табл. 211.

В табл. 213 приведены значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ , по которым находились составляющие поступательного движения и жесткого ротатора, и значения  $\theta_n$  для интерполяции по таблицам гармонического осциллятора. Поскольку в предыдущем разделе было принято, что молекулы  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$  имеют дублетные основные состояния, в значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Основные погрешности вычисленных значений функций связаны с отсутствием экспериментальных данных о молекулярных постоянных рассматриваемых газов, прежде всего колебательных постоянных. Общая величина погрешностей в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и  $6000^\circ\text{K}$  имеет порядок 0,5; 2,0 и 4,0 кал/моль·град.

Различия между значениями функций, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, составляют 0,005 и 0,002 кал/моль·град для  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$  и обусловлены округлением принятых в настоящем издании произведений моментов инерции этих молекул.

Другие расчеты термодинамических функций  $\text{BF}_2$  и  $\text{BCl}_2$  в литературе неизвестны.

$\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$ . Термодинамические функции трехфтористого и треххлористого бора, приведенные в табл. 280 (II) и 284 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании постоянных, принятых в предыдущем разделе. Для учета различия постоянных отдельных изотопных модификаций молекул  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  расчет проводился по усредненным значениям их колебательных постоянных и произведений моментов инерции. В табл. 213 приведены значения  $C'_\Phi$ ,  $C'_S$  и  $\theta_n$ , использовавшиеся в расчетах.

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  связана с невозможностью учета ангармоничности колебаний молекул этих газов и других поправок, характеризующих их отклонения от модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, из-за отсутствия экспериментальных данных о величине соответствующих постоянных. В случае  $\text{BCl}_3$  при низких температурах сказывается также неточность принятого значения межатомного расстояния (порядка 0,07 кал/моль·град). Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и  $6000^\circ\text{K}$  соответственно имеют величины порядка 0,1; 1,5 и 3,0 кал/моль·град для  $\text{BF}_3$  и 0,2; 2,0 и 4 кал/моль·град для  $\text{BCl}_3$ .

Термодинамические функции трехфтористого и треххлористого бора вычислялись ранее Спенсером [3819] по близким значениям молекулярных постоянных для  $T \leq 1000^\circ\text{K}$ . Позднее Альтшуллер [529] внес поправку в результаты расчета Спенсера в связи с уточнением значения межатомного расстояния  $\text{B} - \text{F}$  в молекуле  $\text{BF}_3$ .

В работе Эванса, Прозена и Уагмана [1515] термодинамические функции  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  были вычислены для температур до  $2500^\circ\text{K}$ ; наконец, в сводке Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] значения функций  $\text{BF}_3$  были получены для температур до  $6000^\circ\text{K}$ . Результаты всех

этих расчетов, в том числе и приведенных в настоящем Справочнике, согласуются в пределах  $0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}^1$ .

Впервые стандартная энтропия газообразного трехфтористого бора была определена в работе Эйкена и Шрёдера [1505] в результате измерения теплоемкости  $\text{BF}_3$  от 12 до  $173^\circ \text{K}$ . Авторы этой работы нашли  $S_{298}^\circ = 61,17 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Спенсер [3819] уточнил обработку экспериментальных данных, полученных Эйкеном и Шрёдером; однако расхождение между найденным им значением  $S_{298}^\circ = 60,80 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и величиной, приведенной выше, лежит в пределах погрешностей экспериментальных данных.

В 1954 г. Стрелков с сотрудниками [46] повторили измерения теплоемкости  $\text{BF}_3$  при температурах от  $12,6$  до  $162,8^\circ \text{K}$ , а также теплот плавления и испарения  $\text{BF}_3$ . Найденное этими авторами значение  $60,67 \pm 0,04 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  прекрасно согласуется со значением  $60,716 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , приведенным в табл. 280 (II).

### § 93. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В, $\text{B}_2\text{O}_3$ И $\text{BN}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Таблицы термодинамических функций для элементарного бора, окиси бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  и нитрида бора  $\text{BN}$  в твердом и жидком состояниях [табл. 266 (II), 272 (II) и 285(II)] рассчитаны

Таблица 214

Принятые значения термодинамических величин для бора и его соединений в твердом и жидком состояниях

| Вещество               | Состояние | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ | $S_{298,15}^\circ$ | $C_{p298,15}^\circ$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^\circ$ |                |                   | Интервал температур<br>°K | $T_m$<br>°K | $\Delta H_m$<br>кал/моль |
|------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------|---------------------|--|----------------|-------------------|---------------------------|-------------|--------------------------|
|                        |           | кал/моль                       | кал/моль·град      |                     | $a$                                      | $b \cdot 10^8$ | $c \cdot 10^{-5}$ |                           |             |                          |
| B                      | Крист.    | 292                            | 1,403              | 2,65                | 4,013                                    | 2,165          | 1,787             | 298,15—1100               | —           | —                        |
| B                      | »         | —                              | —                  | —                   | 5,42                                     | 0,752          | —                 | 1100—2500                 | 2500        | 6000                     |
| B                      | Жидк.     | —                              | —                  | —                   | 7,5                                      | —              | —                 | 2500—5600                 | —           | —                        |
| $\text{B}_2\text{O}_3$ | Крист.    | 2218                           | 12,87              | 14,83               | 8,73                                     | 25,4           | 1,31              | 298,15—723                | 723         | 5500                     |
| $\text{B}_2\text{O}_3$ | Жидк.     | —                              | —                  | —                   | 30,5                                     | —              | —                 | 723—3300                  | —           | —                        |
| $\text{BN}$            | Крист.    | 641                            | 3,673              | 4,78                | 5,034                                    | 6,154          | 1,854             | 298,15—1000               | —           | —                        |
| $\text{BN}$            | »         | —                              | —                  | —                   | 9,5                                      | 1,5            | —                 | 1000—3000                 | 3000        | 18000                    |
| $\text{BN}$            | Жидк.     | —                              | —                  | —                   | 16,0                                     | —              | —                 | 3000—4500                 | —           | —                        |

$$^a C_p^\circ = a + bT - cT^{-2} \text{ (кал/моль} \cdot \text{град)}.$$

по уравнениям (III.9) — (III.11) на основании значений термодинамических величин, приведенных в табл. 214. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000 и  $3000^\circ \text{K}$ , оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 215.

<sup>1</sup> В 1961 г. была опубликована работа Якиса и Папоушека [2203а], в которой термодинамические функции трехфтористого и треххлористого бора были вычислены для  $T \leq 1500^\circ \text{K}$ . Расчет был выполнен отдельно для изотопных модификаций этих газов, содержащих  $\text{B}^{10}$  и  $\text{B}^{11}$  на основании постоянных, рекомендованных в работе [4207а]. Расхождения между данными работы [2203а] для  $\text{B}^{11}\text{F}_3$  и  $\text{B}^{11}\text{Cl}_3$ , с одной стороны, и табл. 280 (II) и 284 (II) для равновесных изотопных смесей трехфтористого и треххлористого бора — с другой, не превышают  $0,06$ — $0,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В случае  $\text{BCl}_3$  эти расхождения практически не зависят от температуры, в случае  $\text{BF}_3$  они увеличиваются от  $0,01$  до  $0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при увеличении температуры от  $298,15$  до  $1500^\circ \text{K}$ .

В. Твердый бор известен в кристаллическом и аморфном состояниях<sup>1</sup>. Кристаллический бор образует несколько различных полиморфных модификаций. Согласно данным Хорда и Ньюкера [2086], до 1300° К термодинамически стабильной является  $\alpha$ -ромбоэдрическая модификация, в интервале температур 1400—1600° К — тетрагональная модификация, а выше 1800° К —  $\beta$ -ромбоэдрическая модификация. Однако температуры и теплоты превращения различных модификаций бора не определялись, ввиду чего при расчете термодинамических функций полиморфизм кристаллического бора не учитывался.

Теплоемкость чистого кристаллического бора при низких температурах (17—300° К) измеряли Джонстон, Херш и Керр [2279]. Полученные этими авторами значения  $S_{298,15}^{\circ}$  и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$  (см. табл. 214) имеют весьма высокую точность ( $\pm 0,01$  кал/г-атом·град и  $\pm 2$  кал/г-атом соответственно), что объясняется удовлетворительной точностью измерения теплоемкости ( $\pm 0,3\%$  при  $T > 200^{\circ}$  К и  $\pm 1\%$  при 20° К), высокой температурой Дебая для кристаллического бора (порядка 1200° К) и небольшой величиной энтропии, полученной при экстраполяции теплоемкости к 0° К ( $S_{17}^{\circ} = 0,0014$  кал/г-атом·град).

Данные по средней теплоемкости твердого бора в интервале температур от комнатной до 400—500° К, полученные рядом исследователей еще в конце XIX в. (ссылки см. у Келли [2363]), ненадежны ввиду отсутствия сведений о состоянии исследованных образцов и их загрязненности боридами металлов. Не достоверны также данные Магнуса и Данца [2734] по энтальпии аморфного бора в интервале 298—1174° К вследствие загрязненности исследованного образца (чистота 97%) и ряда методических недостатков работы (медленность установления теплового равновесия из-за плохой теплопроводности бора, взаимодействие бора с материалом ампулы при температурах около 1100° К; см. [1515]). Эванс, Прозен и Уагман [1515] при расчете термодинамических функций кристаллического бора использовали данные Робертсона [3454] по теплоемкости В (крис.) от комнатных температур до 373° К<sup>2</sup>, экстраполяция теплоемкости до 2000° К была выполнена авторами [1515] в предположении, что  $C_{p,2000}^{\circ} = 7,0$  кал/г-атом·град.

Единственная работа по измерению энтальпии достаточно чистого бора в широком интервале температур (298—1103° К) проведена в 1960 г. Уайзом, Маргрейвом и Олтманом [4299а]. Авторы исследовали два образца кристаллического бора чистотой: I — 99,6% и II — 99,5% и образец «аморфного» бора (примеси металлов в сумме составляли 0,2%). Рентгенографический анализ показал присутствие во всех трех образцах некоторого количества высокотемпературной  $\beta$ -ромбоэдрической модификации бора. Расхождение между значениями энтальпии, полученными для образцов I и II, равное в среднем 2%, Уайз и др. [4299а] объясняют различным состоянием исследованных образцов. Образец II приготовлялся рекристаллизацией аморфного бора и мог содержать значительное количество аморфной фазы, что должно было привести к завышению теплоемкости. В настоящем Справочнике в интервале 298—1100° К принимаются данные, полученные Уайзом, Маргрейвом и Олтманом [4299а] для образца I (см. табл. 214), который находился в более равновесном кристаллическом состоянии, чем образец II<sup>3</sup>.

В литературе отсутствуют надежные данные о температуре плавления бора; различные авторы указывают значения от 2273 до 2773° К. Согласно определениям Кейерона [1230, 1231], температура плавления бора лежит в интервале 2273—2348° К. Однако Серси и Майерс [3673] показали, что нагревание бора до температуры 2420° К не вызывает его плавления. В Справочнике температура плавления бора принимается равной  $2500 \pm 200^{\circ}$  К.

<sup>1</sup> На рентгенограммах аморфного («микроромбоэдрического») бора обнаруживаются линии тетрагональной модификации бора (см. [356а]). При нагревании аморфного бора в вакууме до температур порядка 2000° К аморфный бор переходит в кристаллический [2279].

<sup>2</sup> Данные Робертсона не опубликованы в периодической литературе и известны авторам Справочника только по работе [1515].

<sup>3</sup> Уайз и др. [4299а] на основании своих данных и данных [2279] вывели следующее уравнение для теплоемкости кристаллического бора:

$$C_p = R [D (875/T) + 2E (1075/T) + E (4050/T)],$$

где  $D$  и  $E$  — функции Дебая и Эйнштейна (см. стр. 139). Это уравнение они использовали для расчета термодинамических функций кристаллического бора в интервале 100—2400° К. Необходимо отметить, что рассчитанные по этому уравнению теплоемкости и энтальпии систематически завышены по сравнению с экспериментальными данными для образцов бора I и II [4299а].

Теплота плавления бора  $\Delta H_{2500} = 6,0 \pm 2$  ккал/г-атом вычислена на основании приближенного значения энтропии плавления бора  $\Delta S = 2,4 \pm 0,5$  кал/г-атом·град, полученного оценкой в результате сопоставления энтропии плавления ряда простых веществ, имеющих плотно упакованную кристаллическую решетку (см. [2493]). Теплоемкость жидкого бора оценена равной  $7,5$  кал/г-атом·град (см. стр. 147).

Вычисленные в данном Справочнике значения термодинамических функций кристаллического и жидкого бора [табл. 266 (II)] существенно отличаются от приведенных в первом издании Справочника и ряде сводок [3894, 1515, 2364a] ввиду различия принятых исходных данных по теплоемкости, температуре и теплоте плавления кристаллического бора. Расхождение в значениях энтропии в интервале температур 1000—3000° К составляют от 0,2 до 0,6 кал/г-атом·град, а в значениях  $\Phi_T^*$  — до 0,4 кал/г-атом·град (при 2300° К).

Значения термодинамических функций бора в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—5600° К, приведены в табл. 266 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 215.

**В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Твердая окись бора известна в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

При низких температурах теплоемкость кристаллической В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> измеряли Келли [2361] (53—295° К) и Керр, Херш и Джонстон [2374] (18—297° К). Данные этих авторов хорошо согласуются между собой и приводят к величинам  $S_{298,15}^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ , приведенным в табл. 214.

Экстраполяция теплоемкости ниже 18° К дает  $S_{18}^\circ = 0,027$  кал/моль·град [2374]. Точность величины  $S_{298,15}^\circ$  по оценке авторов [2374] составляет  $\pm 0,10$  кал/моль·град, а величины  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  по оценке авторов Справочника  $1 \pm 10$  кал/моль.

Измерения энтальпии стеклообразной и кристаллической окиси бора при температурах ниже точки плавления В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> провел Саутард [3814] с точностью около 1%. Им были также определены теплоты растворения кристаллической и стеклообразной окиси бора и вычислена теплота перехода стеклообразной окиси бора в кристаллическую при 298,15° К, равная  $\Delta H_{298,15}^\circ = 4,36 \pm 0,02$  ккал/моль. Пересчет этой величины к температуре плавления В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равной по данным Крачека и др. [2470в]  $723 \pm 2^\circ$  К<sup>2</sup>, приводит к значению теплоты плавления  $\Delta H_{723}^\circ = 5,27$  ккал/моль [3814]. Келли [2363] заново провел обработку результатов измерений Саутарда [3814] и получил несколько отличающиеся уравнения для теплоемкости кристаллической и стеклообразной В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и более высокое значение теплоты плавления ( $\Delta H_{723}^\circ = 5,5 \pm 0,3$  ккал/моль). Эти данные принимаются в настоящем Справочнике. Погрешность величины теплоты плавления кристаллической В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует увеличить до  $\pm 1$  ккал/моль, вследствие того, что возможны ошибки из-за неопределенности фазового состояния стеклообразной окиси бора, которое сильно зависит от ее термической обработки [1515].

Энтальпию жидкой окиси бора измеряли Саутард [3814] (791—1777° К), Воскресенская и Банашек [12] (800—1400° К) и Красовицкая, Куцына, Кантор, Фомичев и Кандыба [261] (874—2128° К).

Полученные данные удовлетворительно согласуются между собой и приводят к следующим значениям теплоемкости жидкой В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30,45 [3814], 30,0 [12] и 30,54 кал/моль·град [261]. Принятое в Справочнике значение  $30,5 \pm 0,5$  кал/моль·град является средним между значениями, полученными в работах [3814, 261], и совпадает со значением, рекомендованным Келли [2363]. Это значение использовано также при расчете термодинамических функций жидкой окиси бора при температурах выше 2100° К.

Значения термодинамических функций окиси бора в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3300° К, приведены в табл. 272 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 215.

<sup>1</sup> Имеется указание [1014], что Уэстрем с сотрудниками провели измерения теплоемкости кристаллической В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале 6—350° К, однако эти данные пока не опубликованы.

<sup>2</sup> Это значение было позднее подтверждено Доноуэ и Хаббардом [1361a], которые получили для температуры плавления В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значение 724° К.

Таблицы термодинамических функций  $B_2O_3$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Расхождения со значениями термодинамических функций  $B_2O_3$ , вычисленными до  $2500^\circ K$  Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142], не превышают 0,25 и 0,3 *кал/моль·град* для значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  соответственно. Расхождения со значениями термодинамических функций  $B_2O_3$ , найденными Эвансом, Прозеном и Уагманом [1515] для температур до  $2000^\circ K$ , более значительны и составляют 0,7 и 1,1 *кал/моль·град* для  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  при  $2000^\circ K$  соответственно. Причины этих расхождений неясны, поскольку авторы работы [1515] не приводят всех термодинамических величин, принятых ими для расчета термодинамических функций.

**BN.** Нитрид бора имеет гексагональную структуру, аналогичную структуре графита<sup>1</sup>. При низких температурах теплоемкость нитрида бора измеряли Дворкин, Сасмор и Артсдаден [1432] ( $19-301^\circ K$ ) и Уэструм и Бил (см. [4222a]) ( $5-300^\circ K$ ). Между результатами измерений наблюдается систематическое расхождение, имеющее максимум при температурах  $110-120^\circ K$ . Это расхождение Уэструм и Бил [4222a] объясняют наличием в образце, исследованном в работе [1432], значительных примесей магнетита, который имеет аномально теплоемкости в указанном интервале температур. По данным Дворкина и др. [1432],  $S_{298,15}^\circ = 3,673 \pm 0,02$  *кал/моль·град* и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 641$  *кал/моль*. По данным Уэструма и Била,  $S_{298,15}^\circ = 3,537$  *кал/моль·град*. В работе [4222a], однако, не приводятся численные значения теплоемкости и величины  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$  для BN. Ввиду того что измерения Уэструма и Била должны быть в ближайшее время опубликованы, авторы Справочника сочли возможным не пересчитывать таблицу термодинамических функций нитрида бора, вычисленную на основании величин  $S_{298,15}^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ , полученных Дворкиным и др. [1432] (см. табл. 214). Точность этих значений можно оценить в  $\pm 0,15$  *кал/моль·град* и  $\pm 20$  *кал/моль* соответственно.

Энтальпию нитрида бора в интервале температур  $298-1174^\circ K$  измеряли Магнус и Данц [2734]. Келли [2363] оценивает точность этих измерений в  $\pm 2\%$ . На основании значений  $H_{700}^\circ - H_{298,15}^\circ = 2900$  *кал/моль* и  $H_{1000}^\circ - H_{298,15}^\circ = 5900$  *кал/моль*, вычисленных Келли [2363] по данным [2734], и величины  $C_{p,298,15}^\circ = 4,783$  *кал/моль·град* [1432] авторы Справочника составили уравнение для теплоемкости нитрида бора в интервале  $298-1000^\circ K$ , приведенное в табл. 214<sup>2</sup>.

При температурах от  $1000$  до  $3000^\circ K$  теплоемкость твердого нитрида бора была оценена при помощи линейного уравнения (см. табл. 214), выведенного на основании значения  $C_{p,1000}^\circ = 11,00$  *кал/моль·град* и приближенного значения теплоемкости твердого BN в точке плавления  $C_{p,3000}^\circ = 14,0$  *кал/моль·град*.

Температура плавления нитрида бора была принята равной  $3000^\circ K$  на основании недостаточно надежных данных Фридериха и Ситтига [1614] (погрешность принятого

Таблица 215

Погрешности (в *кал/моль·град*) значений  $\Phi_T^*$  бора и его соединений в твердом и жидком состояниях

| $T^\circ, K$ | 298        | 1000       | 1500       | 2000      | 3000      |
|--------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| B            | $\pm 0,01$ | $\pm 0,07$ | $\pm 0,15$ | $\pm 0,3$ | $\pm 0,6$ |
| $B_2O_3$     | $\pm 0,1$  | $\pm 0,3$  | $\pm 0,5$  | $\pm 0,8$ | $\pm 1,5$ |
| BN           | $\pm 0,15$ | $\pm 0,25$ | $\pm 0,4$  | $\pm 0,6$ | $\pm 1,2$ |

<sup>1</sup> В 1957 г. [4207a] синтезирована кубическая модификация нитрида бора, имеющая структуру алмаза и названная боразоном. Термодинамические свойства боразона пока не изучены.

<sup>2</sup> Мак-Дональд и Сталл [2700a] провели недавно измерения энтальпии BN в интервале  $280-1683^\circ K$ . Полученные ими данные с точностью  $\pm 1\%$  согласуются с приводимыми в табл. 285 (II).

значения составляет  $\pm 200$ — $\pm 300^\circ \text{K}$ <sup>1</sup>. Энтропия плавления нитрида бора, согласно приближенной оценке (см. [267]), была принята равной  $6 \pm 2 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ , что приводит к значению теплоты плавления  $\Delta H_{3000} = 18 \pm 6 \text{ ккал/моль}$ . Величина теплоемкости жидкого нитрида бора оценена равной  $16 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$  (см. стр. 147).

Значения термодинамических функций нитрида бора в твердом и жидком состояниях, вычисленные в интервале  $293,15$ — $4500^\circ \text{K}$ , приведены в табл. 285 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 215.

Таблицы термодинамических функций BN, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

## § 94. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием бора является **В (крист.)**.

Большинство термохимических исследований проводилось с бором в аморфном состоянии. Необходимое для вычисления стандартных теплот образования значение теплоты перехода В (крист.)  $\rightarrow$  В (аморфн.)  $\Delta H_{298,15} = + 0,4 \text{ ккал/г-атом}$  принято по справочнику [3508]. Метод определения и погрешность этой величины неизвестны, поэтому оцененные значения погрешностей термохимических величин соединений бора не включают погрешность определения теплоты перехода В (крист.)  $\rightarrow$  В (аморфн.)<sup>2</sup>.

**В (газ)**. Рекомендованные в справочных изданиях значения теплоты сублимации бора  $\Delta H_{s_{291}} = 115 \text{ ккал/г-атом}$  [813],  $\Delta H_{s_{2800}} = 75 \text{ ккал/г-атом}$  [1093], а также  $\Delta H_{s_{298,16}} = 97,2 \text{ ккал/г-атом}$  [3508] основаны на приближенных оценках.

В табл. 216 приведены значения теплоты сублимации бора, вычисленные на основании экспериментальных измерений давления паров эффузионным и масс-спектрометрическим методами в предположении, что пары состоят только из атомов бора. В предпоследнем столбце таблицы приведены значения отношения площади испарения к площади эффузионного отверстия ( $\alpha$ ). Приведенные в последнем столбце таблицы значения теплоты сублимации бора несколько отличаются от вычисленных авторами экспериментальных исследований, что объясняется небольшим различием использованных в расчетах значений термодинамических функций бора в газообразном и конденсированном состояниях.

Весьма тщательные измерения давления паров бора были проведены Приселковым, Сапожниковым, Цепляевой и Несмеяновым [22, 338а]. В этой работе было обнаружено, что измеряемое давление резко уменьшается с увеличением относительного размера эффузионного отверстия и соответственно теплота сублимации бора увеличивается от  $100,6$  до  $124,5 \text{ ккал/г-атом}$ . Авторы работ [22, 338а] считают, что при испарении бора из эффузионных камер с большими отверстиями пары бора оказываются ненасыщенными одноатомным бором (коэффициент испарения бора меньше  $10^{-3}$ ), и рекомендуют значение  $\Delta H_{s_0} = 101 \pm 2 \text{ ккал/г-атом}$ , полученное при наименьших отверстиях.

Масс-спектрометрические измерения давления паров бора были проведены Акишиным, Никитиным и Гороховым [3, 1, 63а]. В качестве источника паров бора использовались молибденовые и танталовые эффузионные камеры, футерованные спрессованным бором. В этой работе не было отмечено изменения давления паров атомарного бора в зависимости от относительного размера эффузионного отверстия (см. табл. 216). Проведенные Акишиным и др. измерения давления паров бора при испарении с открытой поверхности совместно с результатами измерений, полученных при испарении из эффузионных камер, позволили вы-

<sup>1</sup> Уенторф [4208] определил зависимость температуры плавления нитрида бора от давления и получил при  $30\ 000$ ,  $65\ 000$  и  $80\ 000 \text{ атм}$  значения температур плавления, равные  $3200$ ,  $3400$  и  $3500^\circ \text{C}$  с точностью  $\pm 100^\circ$ . Проведенная авторами далекая экстраполяция к  $1 \text{ атм}$  приводит к температуре плавления  $3240^\circ \text{K}$  с возможной погрешностью  $\pm 200^\circ$ .

<sup>2</sup> В монографиях Кубашевского и Эванса [2494, 2495] со ссылкой на частное сообщение Прозена рекомендуется значение теплоты перехода  $1,0 \text{ ккал/г-атом}$ . Происхождение этой величины непонятно, так как Прозен в своих работах (см., например, [2267, 3335, 3338]) использует значение  $+0,4 \text{ ккал/г-атом}$ .

Результаты вычисления теплоты сублимации бора (в ккал/г-атом)

| Авторы  | Год  | Метод   | Интервал температуры, °K | Число измерений | $\alpha$ | $\Delta H_{s_0}$ |
|---|------|---|--------------------------|-----------------|----------|------------------|
| Серси, Майерс [3673]  | 1957 | Кнудсена  | 2115—2413                | 9               | < 40     | 138 <sup>a</sup> |
|   |      |   | 1693—1764                | 5               | 91427    | 100,6            |
|   |      |   | 1654                     | 4               | 45996    | 98,8             |
|   |      |   | 1651—1734                | 6               | 17612    | 101,2            |
|   |      |   | 1686                     | 1               | 10800    | 102,8            |
| Приселков, Сапожников, Цепляева, Ан. Н. Немеянов [22, 338a] | 1958 | Кнудсена  | 1693                     | 2               | 9258     | 102,0            |
|   |      |   | 1663                     | 1               | 3745     | 105,4            |
|   |      |   | 1665—1710                | 3               | 887      | 109,6            |
|   |      |   | 1668—1702                | 2               | 42       | 124,5            |
|   |      |   | 2027—2233                | 12              | 7000     | 130,8            |
| Акишин, Никитин, Горохов [3, 1, 63a]                        | 1958 | Масс-спектрометрический, испарение из эффузионной камеры  | 2024—2231                | 13              | 3000     | 130,6            |
|   |      |   | 1765—1990                | 11              | 700      | 130,5            |
| Акишин, Никитин, Горохов [3, 1, 63a]                        | 1958 | Масс-спектрометрический, испарение с открытой поверхности | 1973—2166                | 24              | —        | 137,5            |
| Чупка [1105a]   | 1957 | Масс-спектрометрический, испарение из эффузионной камеры  | 1600—2330                | —               | —        | 129              |
| Шиссель, Вильямс [36226]                                    | 1959 | То же   | 1600—2330                | —               | —        | 129              |

<sup>a</sup> Ранее в литературе приводились значения теплоты сублимации бора 133 ккал/г-атом [917] и 140,9 ккал/г-атом [3762] со ссылкой на неопубликованные работы Серси и Майерса. По-видимому, авторы работы [3673] дважды пересматривали полученное ими значение теплоты сублимации.

числить значение коэффициента испарения бора, равное 0,2—0,3 при 1600—2000° K<sup>1</sup>. Примерно такое же значение коэффициента испарения было найдено для углерода (см. стр. 481).

Как видно из табл. 216, измерение давлений паров методом Кнудсена приводит к значению теплоты сублимации бора  $101 \pm 2$  ккал/г-атом, причем теплота сублимации резко увеличивается с увеличением относительного размера эффузионного отверстия до 124,5 ккал/г-атом [22] и до 138 ккал/г-атом [3673]. Масс-спектрометрические измерения приводят к значениям 130,6 ккал/г-атом [3, 63a] и 129 ккал/г-атом [36226, 1105a]<sup>2</sup>, не зависящим от размера эффузионного отверстия. Возможно, что эти расхождения, так же как аналогичные расхождения в случае с углеродом, объясняются существованием в насыщенных парах бора ассоциированных молекул (например, B<sub>4</sub>) с очень малым коэффициентом испарения<sup>3</sup>. Если это предположение верно, то масс-спектрометрические измерения относятся к равновесным парциальным давлениям одноатомного бора, а эффузионные измерения в камерах с малыми отверстиями — к насыщенному давлению паров бора, основным компонентом которых являются ассоциированные молекулы B<sub>n</sub>.

В соответствии с этой интерпретацией в Справочнике принимается

$$\Delta H_{s_0}(\text{B, крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(\text{B, газ}) = 130 \pm 5 \text{ ккал/г-атом.}$$

<sup>1</sup> Наличие такого коэффициента испарения, по-видимому, является причиной получения завышенных значений теплоты сублимации бора в случае испарения с открытой поверхности (137,5 ккал/г-атом) [3, 1, 63a] или испарения из камер с большим относительным отверстием (138 ккал/г-атом) [3673].

<sup>2</sup> Работа [1105a] известна только по кратким сообщениям [2170a и 36226].

<sup>3</sup> Молекула B<sub>2</sub> (см. следующий раздел настоящего параграфа) малостабильна, и ее присутствие в парах не может объяснить расхождения результатов измерений с различными относительными размерами эффузионных отверстий.

Предложенное объяснение результатов экспериментальных измерений давления паров бора не может считаться бесспорным.

**В<sub>2</sub> (газ).** Дуглас и Герцберг [1374] оценили энергию диссоциации В<sub>2</sub> при помощи линейной экстраполяции уровней колебательной энергии основного состояния X<sup>3</sup>Σ молекулы В<sub>2</sub>. Полученное ими значение D<sub>0</sub>(В<sub>2</sub>) = 83 ккал/моль приводится в справочнике [649] и в книге Герцберга [2020]. Гейдон [1668], так же как для ряда других молекул, уменьшил эту величину на 20% и рекомендовал значение D<sub>0</sub>(В<sub>2</sub>) = 69 ± 12 ккал/моль.

Инграм и Дроварт [2170a] приводят значение энергии диссоциации

$$D_0(\text{В}_2) = 62,3 \pm 10 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное на основании масс-спектрометрических измерений состава продуктов испарения бора [1105a]. Это значение принимается в Справочнике; ему соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2, \text{газ}) = 197,7 \pm 14 \text{ ккал/моль}.$$

**ВО (газ).** Гейдон [1668] на основании термодинамических данных [3669] и результатов линейной экстраполяции колебательных уровней основного состояния X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> и первого возбужденного состояния A<sup>2</sup>Π рекомендует значение D<sub>0</sub>(ВО) = 175 ± 9 ккал/моль (7,6 ± ± 0,4 эв).

Лагерквист, Нилссон и Вигарц [2531] выполнили экстраполяцию колебательных уровней для состояний X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π и B<sup>2</sup>Σ и в предположении, что ВО в состояниях X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> и A<sup>2</sup>Π диссоциирует на атомы В (<sup>2</sup>P) + О (<sup>3</sup>P), а в состоянии B<sup>2</sup>Σ — на атомы В(<sup>2</sup>P) + О(<sup>1</sup>D), получили значения D<sub>e</sub>(ВО), равные соответственно 212, 171 и 188 ккал/моль.

В работе Мальцева и др. [288a] была выполнена линейная экстраполяция колебательных уровней состояний X<sup>2</sup>Σ, A<sup>2</sup>Π, B<sup>2</sup>Σ и C<sup>2</sup>Π. Используя для состояний X<sup>2</sup>Σ, A<sup>2</sup>Π и B<sup>2</sup>Σ такую же корреляцию, как и в работе [2531], и предполагая, что ВО в состоянии C<sup>2</sup>Π диссоциирует на атомы В (<sup>2</sup>P) + О (<sup>1</sup>S<sub>g</sub>), авторы работы [288a] получили значения энергий диссоциации ВО в различных состояниях равными 217, 104, 96 и 113 ккал/моль соответственно. Так как диссоциационный предел молекулы ВО в состояниях X<sup>2</sup>Σ и A<sup>2</sup>Π общий, то можно написать следующие соотношения:

$$T_e(A^2\Pi) = D(X^2\Sigma) - D(A^2\Pi), \quad (\text{XXIII.1})$$

$$T_e(B^2\Sigma) - A_1 = D(X^2\Sigma) - D(B^2\Sigma), \quad (\text{XXIII.2})$$

$$T_e(C^2\Pi) - A_2 = D(X^2\Sigma) - D(C^2\Pi), \quad (\text{XXIII.3})$$

где A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub> — энергии возбуждения состояний <sup>1</sup>D и <sup>1</sup>S<sub>g</sub> атома кислорода. В работе [288a] найдено, что правые части этих соотношений приблизительно на 2 эв (46 ккал/моль) превышают левые, которые известны точно. Поскольку в правые части входит значение D(X<sup>2</sup>Σ) = 217 ккал/моль, естественно было заключить, что это значение завышено на 2 эв, и, следовательно, D(X<sup>2</sup>Σ) = 171 ккал/моль. Приведенная величина хорошо согласуется со значением, рекомендованным Гейдоном [1668]. Ему соответствует ΔH<sup>o</sup>f<sub>0</sub>(ВО) = 19 ккал/моль.

Серси и Майерс [3669] исследовали испарение смеси элементарного бора с окисью бериллия. Полагая, что при испарении образуется одноокись бора ВО, авторы работы [3669] нашли ΔH<sup>o</sup>f<sub>298,15</sub>(ВО) = + 4,5 ± 3 ккал/моль. Работа [3669] цитируется по обзору Бруэра [917] и статье Саулена и Маргрейва [3812]. Серси и Майерс [3671, 3672] таким же методом исследовали испарение смеси бора с окисью магния и нашли, что ΔH<sup>o</sup>f<sub>298,15</sub> = - 5,5 ± ± 6 ккал/моль (цитируется по [3812] и [1193]). Позже Серси и Майерс [3673], основываясь на результатах масс-спектрометрических исследований, пересчитали свои прежние результаты измерений с окисью магния, полагая, что основным продуктом испарения является молекула В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

Саулен и Маргрейв [3812] на основании измерений давления паров над смесью бора с окисью бериллия, выполненных Серси и Майерсом [3669], определили границу теплоты образования одноокиси бора ΔH<sup>o</sup>f<sub>0</sub>(ВО) ≥ 5, 3 ккал/моль. Саулен и Маргрейв [3812] пола-

гали, что более высокие температуры в опытах с окисью бериллия способствовали образованию больших количеств однооксида бора по сравнению с опытами с окисью магния.

В Справочнике для теплоты образования однооксида бора принимается значение

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BO, газ}) = 5 \pm 10 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{BO}) = 183,987 \pm 11 \text{ ккал/моль}.$$

Близкое значение энергии диссоциации BO рекомендует Беркович [756] со ссылкой на частное сообщение Чупки.

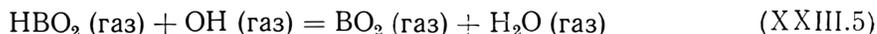
**BO<sub>2</sub> (газ).** Теплота образования BO<sub>2</sub> может быть вычислена на основании исследований равновесий. Мальцев, Татевский и Матвеев [52а, 293а] исследовали зависимость интенсивности флукуационных полос BO<sub>2</sub> (5500 и 5200 Å) от температуры в спектре поглощения в условиях, когда окись бора нагревалась в атмосфере кислорода. По этим данным было найдено значение теплового эффекта реакции



равное  $\Delta H_{1700} = 159,4 \pm 3,5 \text{ ккал/моль}$  (приведенное значение было вычислено в работе [293а] с учетом некоторых поправок, неучтенных в предыдущей работе [52а]). Этому значению соответствуют  $\Delta H_0 = 169,8 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BO}_2, \text{газ}) = -67,2 \pm 1,7 \text{ ккал/моль}$ .

В аналогичной работе Каскана, Маккензи и Милликана [2329а] было найдено значение  $\Delta H_{1800} = 140 \text{ ккал/моль}$ . Этому значению соответствует  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BO}_2, \text{газ}) = -76,7 \text{ ккал/моль}$ .

В работах Русина, Татевского и Понкратьева [351а, 52а, 329а, 351б] было исследовано равновесие:



и ряд других равновесий реакций, включающих BO<sub>2</sub>.

В этих работах была определена зависимость интенсивности поглощения флукуационной полосы (5470 Å) BO<sub>2</sub> от концентрации кислорода, водорода, гидроксидов и паров воды. Исследование проводилось в сферической бомбе.

В результате этих работ были получены значения константы равновесия реакции (XXIII.5), равные  $0,47 \pm 0,05$  (при 3027° К) и  $0,28 \pm 0,04$  (при 2783° К). Этим значениям соответствуют значения теплот реакции (XXIII.5), равные  $\Delta H_0 = 6,0$  и  $3,6 \text{ ккал/моль}$  и теплот образования  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BO}_2, \text{газ}) = -61,8$  и  $-64,2 \text{ ккал/моль}$  (в расчетах использованы принятые в настоящем Справочнике значения термодинамических свойств компонентов реакции (XXIII.5)).

Близкие значения  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BO}_2, \text{газ})$ , равные  $-65,2$  и  $-65,8 \text{ ккал/моль}$ , были вычислены по найденным в работе [351а] константам равновесия других реакций. Среднее значение для трех реакций равно  $-64,2 \text{ ккал/моль}$ .

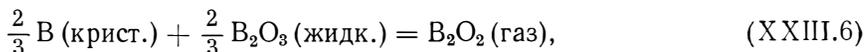
Значения теплоты образования BO<sub>2</sub>, вычисленные на основании данных из работ [293а, 351а], находятся в хорошем соответствии между собою. В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BO}_2, \text{газ}) = -65 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

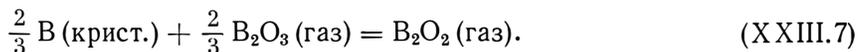
$$D_0(\text{BO}_2) = 312,974 \pm 7 \text{ ккал/моль}.$$

**B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (газ).** Газообразные продукты в системе В — В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 1300—1500° К были исследованы Инграмом, Портером и Чупкой [2171]. В этом исследовании смесь бора с окисью бора (отношение В : В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1) нагревалась в эффузионной ячейке, и истекающие пары анализировались при помощи масс-спектрометра. Было обнаружено, что в таких условиях основным продуктом испарения является молекула В<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. По зависимости интенсивности ионного тока В<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> от температуры авторы работы [2171] нашли значение теплоты реакции



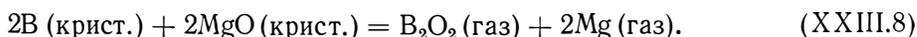
равное  $\Delta H_{1400} = 94 \pm 8$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H_0 = 100,5 \pm 8$  ккал/моль и теплота образования  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{B}_2\text{O}_2) = -102,3$  ккал/моль, если состав конденсированной фазы при нагревании не изменяется<sup>1</sup>.

Испарение из эффузионного сосуда определенного количества серебра позволило Инграмму и др. определить по ионным токам  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2^+$  и  $\text{B}_2\text{O}_3^+$  абсолютные значения парциальных давлений паров и вычислить значения константы равновесия реакции



Авторы [2171] считали, что таким путем они избавились от неопределенности, связанной с возможностью образования новой конденсированной фазы, так как в исходный состав смеси всегда входил избыток бора. Однако, как отметили Серси и Майерс [3673], при этом остается возможность небольшого (до 2 ккал/моль) искажения результатов за счет понижения активности элементарного бора вследствие его полного растворения в окиси бора. Используя оцененные значения приведенного термодинамического потенциала  $\text{B}_2\text{O}_2$ , авторы работы [2171] вычислили тепловой эффект реакции (XXIII.7) равным  $\Delta H_0 = 35,65 \pm \pm 3,5$  ккал/моль. Пересчет найденных Инграммом и др. констант при помощи принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций компонентов реакции привел к значениям  $\Delta H_0 = 27,9$  и  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{B}_2\text{O}_2) = -109,7$  ккал/моль<sup>2</sup>.

Серси и Майерс [3673] исследовали в интервале температуры 1337—1436° К равновесие



Смесь бора и окиси магния нагревалась в эффузионном сосуде из вольфрама. По потере веса были вычислены парциальные давления  $\text{B}_2\text{O}_2$  и паров магния. По этим данным авторы [3673] вычислили  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{B}_2\text{O}_2, \text{газ}) = -100 \pm 5$  ккал/моль. Значительный разброс полученных значений теплоты образования  $\text{B}_2\text{O}_2$ , по мнению Серси и Майерса, может объясняться недостаточной поверхностью соприкосновения между бором и окисью магния и, следовательно, неравновесными условиями (в условиях опытов оба вещества оставались в твердом состоянии). В одном из опытов была спрессована исходная смесь бора и окиси магния и уменьшена площадь отверстия эффузионной камеры, что привело к значительному увеличению измеренных парциальных давлений  $\text{B}_2\text{O}_2$  и Mg. В этом опыте было получено значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{B}_2\text{O}_2, \text{газ}) = -107$  ккал/моль (или  $\Delta H^{\circ}f_0 = -107,5$  ккал/моль). Серси и Майерс считают это значение более достоверным, чем среднее значение из всех опытов.

Пересчет данных, полученных Серси и Майерсом [3673], с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических свойств компонентов реакции (XXIII.8) привел к среднему значению ее теплового эффекта  $\Delta H_0 = 254 \pm 5$  ккал/моль, или  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{B}_2\text{O}_2, \text{газ}) = -102$  ккал/моль. Расчет опыта, проведенного при уменьшенном эффузионном отверстии, привел к значению  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{B}_2\text{O}_2, \text{газ}) = -109$  ккал/моль, которое следует считать более точным.

Молекулярный состав и давление паров над системой B —  $\text{B}_2\text{O}_3$  были исследованы Шером [3612]. В этой работе определялось количество вещества, испаряющегося из эффузионного сосуда, и закручивающее усилие, возникающее вследствие истечения паров из двух отверстий. Было показано, что в области 1340—1410° К молекулярный вес истекающего пара составляет  $55 \pm 3$  (молекулярный вес  $\text{B}_2\text{O}_2$  равен 53,6). На основании 14 измерений закручивающего усилия, возникающего при истечении паров, образующихся над смесью B с  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Шер нашел уравнение, представляющее зависимость константы равновесия

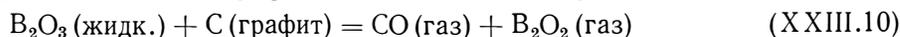
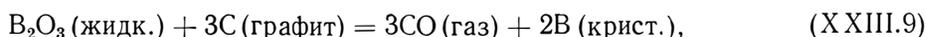
<sup>1</sup> В работе Инграма и др. [2171] не было проведено исследование состава конденсированной фазы при высоких температурах. Как указывают сами авторы работы [2171] (см. также [3612]), возможно, что окись бора вступала в реакцию с бором с образованием новой конденсированной фазы. Такое предположение основывается на том факте, что парциальное давление окиси бора над смесью бора с окисью бора оказалось в пять раз меньшим по сравнению с давлением над чистой окисью бора.

<sup>2</sup> Саулен и Маргрэйв [3812] пересчитали результаты измерений [2171] с использованием вычисленных ими значений термодинамических функций окислов бора и получили близкое значение.  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{B}_2\text{O}_2, \text{газ}) = -110,9$  ккал/моль.

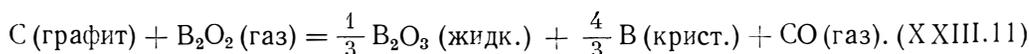
реакции (XXIII.6) от температуры, которому соответствует  $\Delta H_{1375} = 72,4$  ккал/моль или  $\Delta H_0 = 78,9$  ккал/моль и  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2\text{О}_2, \text{газ}) = -124$  ккал/моль. Эти величины находятся в противоречии с результатами рассмотренных выше работ. Шер полагает, что это обусловлено трудностью достижения равновесия в исследованной им системе и что поэтому величины, полученные в работах [3612, 2171], могут содержать серьезные ошибки. Кроме того, Шер [3612] приводит ряд убедительных доводов в пользу образования в эффузионной ячейке конденсированной фазы  $(\text{ВО})_x$ . Если это предположение верно, то тогда приведенные выше значения теплоты образования  $\text{В}_2\text{О}_2$ , основанные на результатах исследований [3612] и [2171], окажутся заниженными.

Пересчет данных, полученных Шером [3612], с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических функций бора и его соединений, привел к значению теплового эффекта реакции (XXIII.6), равному  $\Delta H_0 = 92 \pm 0,5$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2\text{О}_2, \text{газ}) = -111$  ккал/моль. Теплота образования  $\text{В}_2\text{О}_2$  может быть вычислена также на основании измеренных Шером [3612] скоростей потери веса эффузионного сосуда, содержащего смесь В и  $\text{В}_2\text{О}_3$  (автор работы [3612] использовал результаты этих измерений для определения молекулярного веса истекающих паров). По этим данным было найдено значение  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2\text{О}_2) = -111$  ккал/моль, находящееся в полном соответствии с результатами расчетов, основанных на измерении закручивающего момента, и с результатами, полученными при пересчете данных [2171, 3673]. Результаты расчетов опытов [3612, 2171, 3673] убедительно показывают преимущество методики обработки экспериментальных данных с использованием термодинамических потенциалов компонентов реакции (по III закону термодинамики) по сравнению с расчетами, основанными на определении температурной зависимости констант равновесия (по II закону термодинамики).

Реакции взаимодействия жидкого борного ангидрида с графитом



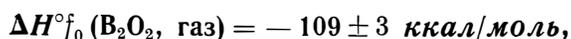
были исследованы Рентцелисом, Уайтом и Уолшем [3422a] в интервале 1376—1656° К. При температуре ниже 1550° К реакция идет в основном по уравнению (XXIII.9). Выше 1600° К в парах в соответствии с уравнением реакции (XXIII.10) образуются заметные количества  $\text{В}_2\text{О}_2$ . Испаряя полностью известное количество борного ангидрида из графитовой эффузионной камеры, содержащей порошок графита, и определяя количество образовавшейся СО, авторы работы [3422a] определили отношение парциальных давлений СО и  $\text{В}_2\text{О}_2$  при температурах 1603—1656° К. Это отношение по существу является константой равновесия реакции



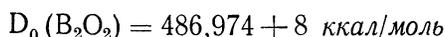
Рентцелис и др. [3422a], используя имеющиеся в литературе значения термодинамических функций компонентов реакций (XXIII.9), (XXIII.10), нашли  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2\text{О}_2, \text{газ}) = -110,7 \pm 1,5$  ккал/моль.

Пересчет полученных в работе [3422a] значений с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций компонентов реакции (XXIII.11) привел к значению  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2\text{О}_2, \text{газ}) = -108,7$  ккал/моль. Авторы работы [3422a] считают, что полученные ими отношения парциальных давлений СО и  $\text{В}_2\text{О}_2$  могут оказаться заниженными. В таком случае истинное значение  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{В}_2\text{О}_2, \text{газ})$  должно быть несколько меньше вычисленного.

Результаты измерений теплоты образования  $\text{В}_2\text{О}_2$  находятся в хорошем соответствии между собой. В Справочнике принимается среднее значение



которому соответствует



$B_2O_3$  (крист.). Результаты измерений теплоты образования стеклообразной окиси бора приведены в табл. 217<sup>1</sup>. Определение теплоты образования окиси бора прямым сжиганием элементарного бора затрудняется его неполным сгоранием, трудностью получения достаточно чистых исходных образцов и недостаточной точностью анализа этих образцов и продуктов их сгорания. При сжигании бора в присутствии веществ, содержащих водород (парафиновое масло, бензойная кислота и т. п.), конечное состояние продуктов сгорания становится в значительной мере неопределенным вследствие частичной гидратации образующейся окиси бора.

В использованных Ротом и др. [3523, 3521, 3516] и Тоддом и Миллером [3992] образцах бора, по-видимому, имелся водород, что приводило к завышению полученных значений (проведенный в работе [3992] спектральный анализ бора не мог дать сведений о наличии водорода). Точность этих работ снижается также тем, что сжигание проводилось совместно с парафиновым маслом [3516, 3521, 3523] или бензойной кислотой [3992] и в конечные результаты необходимо было вносить весьма неопределенную поправку на гидратацию. Эггерсглос и др. [1469] сжигали бор совместно с сажой. Полученное в этой работе значение оказалось значительно ниже остальных имеющихся в литературе значений, и причины такого расхождения неясны<sup>2</sup>.

Тщательное определение теплоты сгорания бора было выполнено Гальченко, Корниловым и Скуратовым [139а, 36, 140, 248]. Исходный бор нагревался в калориметрической бомбе специальной микропечью, что позволило добиться высокого процента сгорания бора (35—40%) без вспомогательных горючих веществ. Количество окиси бора, образующейся при сгорании, определялось по прибавлению веса кварцевой чашечки с бором<sup>3</sup>. Этим методом авторы получили значение  $-299,5 \pm 1,8$  ккал/моль. Проведенное в этой же работе сжигание бора совместно с бензойной кислотой привело к менее точному результату —  $298,3 \pm 6,6$  ккал/моль.

Экштейн и Артсдален [1450] сжигали бор без добавления вещества, облегчающего горение. Сами авторы [1450] считают полученное ими значение  $-304,6 \pm 4,2$  ккал/моль менее точным по сравнению с вычисленным на основании теплоты гидролиза и термического разложения диборана [3338].

Работа Стейджмена и Натана [3842] не опубликована, ссылки на нее имеются в работах [1276, 255].

На основании наиболее точных измерений теплоты сгорания элементарного бора [139а, 36, 140, 248] (сжигание без бензойной кислоты) и [1450] можно вычислить значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  ( $B_2O_3$ , стекл.) =  $-302 \pm 2$  ккал/моль.

В табл. 217 приведены значения теплоты гидролиза треххлористого бора в соответствии с уравнением



Используя значения теплоты растворения  $B_2O_3$  [3338, 572], теплоты разведения растворов борной кислоты [3769], теплоты смешивания растворов  $H_3BO_3$  и  $HCl$  [1888], теплоты образования растворов  $HCl$  [3508] и теплоты образования  $BCl_3$  (жидк.), равное  $-102,9 \pm 0,6$  ккал/моль<sup>4</sup>, были вычислены значения теплоты образования стекловидной окиси бора, приведенные в последнем столбце табл. 217.

Измерения Труста и Отфея [4020] содержат систематическую ошибку [2267]. Измерения теплоты гидролиза газообразного  $BCl_3$  Капустинским и Самойловым [211] также, по-видимому, ошибочны. Наиболее точные измерения теплоты гидролиза  $BCl_3$  (жидк.) были выполнены Скиннером и Смитом [3761] и Ганном и Грином [1888]. На основании этих работ может быть вычислено значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}$  ( $B_2O_3$ , стекл.) =  $-302,1 \pm 1$  ккал/моль. Близкое значение было

<sup>1</sup> В таблице и в тексте приведены значения теплоты образования стеклообразной окиси бора из бора в аморфном состоянии и кислорода.

<sup>2</sup> В работе Экштейна и Артсдалена [1450] со ссылкой на частное сообщение Паркера указывается, что авторы работы [1469] пересмотрели полученные ранее результаты и рекомендуют значение — 300 ккал/моль.

<sup>3</sup> При определении количества окиси бора экстрагированием и титрованием полученного раствора были получены меньшие количества окиси бора по сравнению со взвешиванием. Авторы объясняют это неполной экстракцией окиси бора из продуктов сгорания.

<sup>4</sup> Приведено значение теплоты образования из бора в аморфном состоянии.

Таблица 217

Результаты определений теплоты образования стеклообразной окиси бора из аморфного бора и кислорода (в ккал/моль)

А. Измерение теплоты сгорания бора в кислороде

| Авторы   | Год           | $\Delta Hf_{298,15}$ ( $B_2O_3$ )      |
|--|---------------|--|
| Рот, Бёргер, Бертрам [3516, 3521, 3523] . . .                | 1946          | $-340 \pm 3$                           |
| Тодд, Миллер [3992] . . . . .                                | 1946          | $-335,8 \pm 0,8$                       |
| Стейджмен, Натан [3842] . . . . .                            | 1948          | $-299,7$                               |
| Эггерсглос, Монро, Паркер [1469] . . . . .                   | 1949          | $-281,1 \pm 3,1$                       |
| Гальченко, Корнилов, Скуратов [139а, 36, 140, 248] . . . . . | {1958<br>1958 | { $-299,5 \pm 1,8$<br>$-298,3 \pm 6,6$ |
| Экштейн, Артсдален [1450] . . . . .                          | 1958          | $-304,6 \pm 4,2$                       |

Б. Измерение теплоты гидролиза  $BCl_3$  (жидк.)<sup>а</sup>

| Авторы                                 | Год  | $\Delta H_{298,15}$<br>гидролиза<br>$BCl_3$ (жидк.) | $\Delta Hf_{298,15}$ ( $B_2O_3$ ) |
|--|------|---|-----------------------------------|
| Труст, Отфей [4020] . . . . .          | 1876 | $-79,93$  | $-324,2$                          |
| Бергло [779] . . . . .                 | 1878 | $-68,43$  | $-300,6$                          |
| Лаубенгейер, Серс [2570] . . . . .     | 1945 | $-69,23$  | $-302,8$                          |
| Капустинский, Самойлов [211] . . . . . | 1952 | $-75,03$  | $-314,4$                          |
| Скиннер, Смит [3761] . . . . .         | 1953 | $-69,1 \pm 0,15$                                    | $-302,5$                          |
| Ганн, Грин [1888] . . . . .            | 1960 | $-68,68 \pm 0,06$                                   | $-301,7$                          |

В. Измерение теплоты гидролиза  $B_2H_6$  (газ)<sup>б</sup>

| Авторы                                    | Год  | $\Delta H_{298,15}$<br>гидролиза<br>$B_2H_6$ (газ) | $\Delta Hf_{298,15}$ ( $B_2O_3$ ) |
|---|------|--|-----------------------------------|
| Рот, Бергер [3516, 3521, 3523] . . . . .  | 1946 | $-110 \pm 2$                                       | $-300,3$                          |
| Прозен, Джонсон, Пергиль [3338] . . . . . | 1959 | $-111,46 \pm 0,54$                                 | $-301,78$                         |
| Ганн, Грин [1888] . . . . .               | 1960 | $-112,22 \pm 0,1$                                  | $-302,54$                         |

Г. Измерение теплоты сгорания BN (крист.) в кислороде

| Авторы                                      | Год  | $\Delta H_{298,15}$<br>сгорания<br>BN (крист.) | $\Delta Hf_{298,15}$ ( $B_2O_3$ ) |
|---|------|--|-----------------------------------|
| Дворкин, Сасмор, Артсдален [1432] . . . . . | 1954 | $-90,2 \pm 0,5$                                | $-302,6$                          |

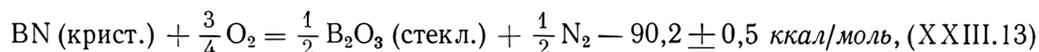
<sup>а</sup> Джонсон, Миллер и Прозен [2267] пересчитали результаты измерений [4020, 779, 2570, 211] к  $298,15^\circ K$  и концентрации продуктов гидролиза ( $H_3BO_3 + 3HCl$ )·40 000  $H_2O$ . Приведенные в табл.  $\Delta H$  гидролиза пересчитаны к концентрации продуктов гидролиза  $H_3BO_3 + 3HCl$ ·2400  $H_2O$ , так как в работе [1888] была измерена теплота смешения растворов  $HCl$  и  $H_3BO_3$ , соответствующая этой конечной концентрации.

<sup>б</sup> Концентрация продуктов гидролиза  $H_3BO_3$ ·1000  $H_2O$ .

вычислено на основании измерений Лаубенгейера и Серса [2570], однако точность этой величины значительно меньше, так как Лаубенгейер и Серс проводили измерения при 0° С и пересчет к 25° С мог быть выполнен только приближенно [2267].

Найденное Прозеном, Джонсоном и Перги́лем [3335] значение теплоты образования диборана из аморфного бора и водорода  $\Delta H f_{298,15} = 6,73 \pm 0,52$  ккал/моль и приведенные в табл. 217 значения теплоты гидролиза диборана позволяют вычислить значения теплоты образования окиси бора. Измерения Рота и Бёргера [3516, 3521, 3523] выполнены недостаточно точно. Более точные значения были получены Прозеном, Джонсоном и Перги́лем [3338] и Ганном и Грином [1888]. На основании этих измерений можно вычислить значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{стекл.}) = -302,2 \pm 0,4$  ккал/моль.

Гальченко, Корнилов, Тимофеев и Скуратов [139б, 36, 140, 248] измерили теплоту непосредственного взаимодействия бора с азотом (см. стр. 748) и, используя найденную Дворкиным, Сасмором и Артсделеном [1432] теплоту сгорания нитрида бора



вычислили значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{стекл.}) = -302,6 \pm 1,4$  ккал/моль. Преимущества этого метода определения теплоты образования окиси бора по сравнению с методом сжигания бора в кислороде заключаются в том, что в этом случае исключаются побочные процессы (известен только один нитрид бора BN) и такие примеси в исходном образце бора, как кислород и водород, не мешают определению.

Таким образом, значения теплоты образования окиси бора, полученные сжиганием элементарного бора, гидролизом треххлористого бора и диборана и сжиганием нитрида бора, находятся между собой в хорошем соответствии. Безоговорочное предпочтение значения, полученного одним из перечисленных методов, по-видимому, было бы неправильным. Все же более достоверны значения, полученные измерением теплоты гидролиза диборана и треххлористого бора, так как в этих случаях чистота исходных образцов не вызывает сомнения и конечное состояние продуктов реакции более определено.

Для дальнейших расчетов принимается значение теплоты образования стеклообразной окиси бора из бора в аморфном состоянии и кислорода  $\Delta H f_{298,15} = -302,2 \pm 0,5$  ккал/моль. Поскольку значение теплоты перехода аморфного бора в кристаллический и стеклообразной окиси бора в кристаллическую при 298,15° К равны соответственно  $-0,4$  ккал/г-атом [3508] и  $-4,36$  ккал/моль [3814], то избранному значению  $\Delta H f_{298,15}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{стекл.})$  из аморфного бора и кислорода соответствует значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{крист.}) = -305,76 \pm 0,5 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в Справочнике.

**В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>(газ).** В табл. 218 приведены значения теплоты сублимации окиси бора, вычисленные на основании измерений давления ее паров. В последнем столбце таблицы приведены  $\Delta H s_0$ , вычисленные по уравнению (IV.15) с использованием термодинамических функций окиси бора в газообразном и жидком состояниях, принятых в настоящем Справочнике, и найденных экспериментально значений давления паров окиси бора. В двух предыдущих столбцах приведены значения  $\Delta H s_T$  — теплоты сублимации при средней температуре измерений, вычисленные по уравнению (IV.14) на основании зависимости  $\lg p - 1/T$ , и значения  $\Delta H s_0$ , полученные при пересчете  $\Delta H s_T$  к 0° К с использованием принятых в Справочнике значений энтальпии жидкой и газообразной окиси бора.

Измерения давления паров окиси бора, выполненные Колом и Тейлором [1151] методом протока, привели к завышенным значениям вследствие недостаточного осушения газа и аппаратуры. Саулен, Стапитанонда и Маргрейв [3813] провели аналогичные измерения, однако печь в этой работе была облицована платиной, что позволило избавиться от влаги и получить более точные значения.

Результаты эффузионных измерений [3817, 315а, 3673, 4238] привели к хорошо совпадающим значениям. В работе Шера [3611], помимо потери веса эффузионного сосуда, был также измерен закручивающий момент, возникающий при истечении паров окиси бора из двух

отверстий. По этим данным Шер установил, что молекулярный вес продуктов испарения окиси бора равен  $62 \pm 9$  (молекулярный вес окиси бора 69,64). Найденные Шером давления паров окиси бора оказались значительно ниже найденных в других работах. Шер считает, что это может объясняться большим размером ( $2,3 \text{ мкм}^2$ ) эффузионного отверстия или ошибкой в измерении температуры.

Уайт, Манн, Уолш и Соммер [4238] исследовали зависимость интенсивности инфракрасного спектра испускания паров окиси бора (полоса  $2040 \text{ см}^{-1}$ ) от температуры. Вычисленное на основании этих данных по уравнению (IV.14) значение  $\Delta Hs_0$  оказалось в хорошем соответствии с результатами других измерений.

В работе Меши, Чупки и Берковича [2853б] были найдены значения констант равновесия реакций (XVIII.15) и (XVIII.16). Разность тепловых эффектов этих реакций (см. стр. 743) позволяет вычислить значение  $\Delta Hs_0$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$ , крист.) =  $99,4 \text{ ккал/моль}$ .

Акишин, Никитин, Ходеев и Сидоров [5а, 10а] определили значение теплоты сублимации окиси бора масс-спектрометрическим методом. Окись бора испарялась из эффузионной камеры с отверстием  $0,018 \text{ мм}^2$ . Помимо значения теплоты сублимации, вычисленного по зависимости ионного тока  $\text{B}_2\text{O}_3^+$  от температуры, авторы нашли также значения парциальных давлений окиси бора, используя тарировку, основанную на испарении серебра. По этим данным было вычислено значение  $\Delta Hs_0$ , приведенное в последнем столбце табл. 218. При попытках провести совместное испарение из одной камеры и серебра и окиси бора в работах [5а, 10а] было обнаружено резкое увеличение (примерно на  $15\%$ ) интенсивности ионного тока  $\text{Ag}^+$  при температурах затвердевания серебра. Поэтому авторы работ [5а, 10а] использовали только данные, полученные при раздельном испарении окиси бора и серебра. В работе Уайта, Уолша, Гольдштейна и Дивера [4239б] масс-спектрометрическим методом было получено значение теплоты испарения окиси бора, оказавшееся в близком соответствии с найденным в работах Акишина и др. [5а, 10а].

Приведенные в табл. 218 данные показывают серьезное расхождение значений теплоты сублимации окиси бора, вычисленных по уравнению (IV.14) с использованием найденных зависимостей  $\lg p - 1/T$  и вычисленных по уравнению (IV.15) с использованием значений термодинамических функций  $\text{B}_2\text{O}_3$  в жидком и газообразном состояниях и абсолютных значений давления паров окиси бора. Необходимо отметить, что аналогичные вычисления, основанные на термодинамических функциях окиси бора в газообразном состоянии, вычисленных в предположении о бипирамидальной структуре молекулы  $\text{B}_2\text{O}_3$  (газ) (см. [2142, 420]), привели к согласующимся результатам. Однако, поскольку угловая структура молекулы  $\text{B}_2\text{O}_3$  (газ) в настоящее время установлена бесспорно (см. стр. 710), это совпадение, видимо, нужно считать случайным. Вместе с тем, как это было показано на ряде примеров, определение наклона прямой  $\lg p - 1/T$  сопряжено со значительными ошибками. Построение такой зависимости с использованием данных многих работ позволило Эвансу, Прозену и Уагману [1515] найти значение  $\Delta Hs_{1500} = 84 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ , или  $\Delta Hs_0 = 95,9 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ , что находится в значительно лучшем соответствии со значением, вычисленным по уравнению (IV.15). Берл и Ренич [752] со ссылкой на неопубликованную работу Бюро стандартов США рекомендуют уравнение для вычисления давления  $\text{B}_2\text{O}_3$  при различных температурах, которому соответствует  $\Delta Hs_0 = 98,4 \text{ ккал/моль}$ , и приводят значение  $\Delta Hs_{1500} = 84 \pm 6 \text{ ккал/моль}$ , совпадающее с вычисленным Эвансом и др. [1515]. Величины, вычисленные по зависимости  $\lg p - 1/T$  с использованием всех данных, заслуживают большего доверия, чем вычисленные на основании измерений отдельных авторов.

Акишин, Никитин, Ходеев и Сидоров [5а, 10а] установили, что обычно используемый метод обезгаживания и осушки окиси бора (прокалывание в вакууме примерно при  $900^\circ \text{C}$  в течение 1—2 час.) недостаточен. Для более полного обезгаживания и осушки необходимо нагревать исходные образцы до  $1200\text{—}1300^\circ \text{C}$ . Эти авторы показали также, что результаты измерений [3817, 315а, 428а, 13] при низких температурах по этой причине неточны и приводят к заниженным значениям  $\Delta Hs_0$  при вычислении по зависимости  $\lg p - 1/T$  (уравнение IV.14).

В табл. 218 для работ [3817, 315а, 428а, 13] приведены результаты расчетов, выполненных Акишиным и др. [5а, 10а], в которых были отброшены некоторые точки, соответствующие наиболее низким температурам. При этом были получены значения  $\Delta Hs_0$ , находящиеся в значительно лучшем соответствии с вычисленными по уравнению (IV.15).

## Результаты вычисления теплоты сублимации окиси бора (в ккал/моль)

| Авторы                                     | Год  | Метод  | Интервал температуры, °К | Число измерений | По уравнению (IV.14) |                  | По уравнению (IV.15) |
|--|------|--|--------------------------|-----------------|----------------------|------------------|----------------------|
|  |      |  |                          |                 | $\Delta H_{sT}$      | $\Delta H_{s_0}$ | $\Delta H_{s_0}$     |
| Кол, Тейлор [1151]                         | 1935 | протока  | 1473—1673                | 5               | 65,6                 | 77,91            | $86,3 \pm 2,5$       |
| Спейсер и др. [3817]                       | 1950 | Кнудсена   | 1331—1642                | 22              | 77,7                 | 89,5             | $98,0 \pm 0,7$       |
|  | 1950 | »  | 1449—1642                | 15              | 80,0                 | 92,1             | 98,4                 |
| Ан. Н. Несмеянов, Фирсова [315а, 428а, 13] | 1955 | »  | 1290—1515                | 12              | 76,9                 | 88,1             | $97,9 \pm 0,6$       |
|  | 1955 | »  | 1402—1512                | 7               | 82,4                 | 94,0             | 98,5                 |
| Саулен и др. [3813]                        | 1955 | протока  | 1567—1808                | 5               | 77,3 <sup>а</sup>    | 90,3             | $96,8 \pm 2,0$       |
| Серси, Майерс [3673, 3013а]                | 1956 | Кнудсена   | 1501—1566                | 6               | 76,9                 | 89,0             | $97,4 \pm 0,3$       |
|  | 1957 | »  | 1414—1621                | 19              | 83,6                 | 95,6             | $100,6 \pm 0,2$      |
| Шер [3611]                                 | 1957 | (торзионный вариант)                                     |                          |                 |                      |                  |                      |
|  |      | Кнудсена (дифференциальный вариант)                      | 1406—1626                | 13              | 87,5                 | 99,5             | $100,8 \pm 0,3$      |
| Уайт, Манн и др. [4238]                    | 1960 | Кнудсена   | 1409—1610                | 6               | —                    | —                | $99,1 \pm 0,3$       |
|  | 1960 | по измерению интенсивности полосы $2040 \text{ см}^{-1}$ | 1400—1800                | 47              | $76,0 \pm 3,5$       | 89,5             | —                    |
| Меши и др. [28536]                         | 1960 | масс-спектрометрический                                  | 1061—1451                | 10              | —                    | —                | 99,4                 |
| Акишин и др. [5а, 10а]                     | 1961 | »  | 1315—1529                | 221             | $84,3 \pm 1$         | 95,7             | $100 \pm 1$          |
| Уайт, Уолш и др. [42396]                   | 1961 | »  | 1220—1641                | 16              | $82,9 \pm 1,5$       | 94,3             | 98,5                 |

<sup>а</sup> По зависимости  $\lg p$  от  $1/T$ , вычисленной для объединенных результатов измерений [3813] и [3817].

Отдавая предпочтение величинам, вычисленным по уравнению (IV.15), в Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{ крист.}) = 98 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Расхождение между значениями  $\Delta H_{s_0}$ , вычисленными по уравнениям (IV.14) и (IV.15), видимо, свидетельствует о серьезной погрешности в принятых значениях термодинамических функций окиси бора в газообразном или жидком состояниях <sup>1</sup>.

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{В}_2\text{О}_3, \text{ газ}) = -206,282 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{В}_2\text{О}_3) = 643,243 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> Уайт и др. [42396], используя найденную по зависимости  $\lg p - 1/T$  теплоту сублимации окиси бора при  $1430^\circ \text{ К}$  и значение энтропии  $\text{В}_2\text{О}_3$  (жидк.) при этой температуре, нашли значение  $S_{1430}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{ газ}) = 93,9 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ , что находится в хорошем соответствии со значением, вычисленным в работе [4238]. При использовании принятых в настоящем Справочнике значений энтропии  $\text{В}_2\text{О}_3$  (жидк.) было получено значительно отличающееся значение  $S_{1430}(\text{В}_2\text{О}_3, \text{ газ}) = 100,3 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ . Причиной этого расхождения, по-видимому, могут быть только различные значения энтропии  $\text{В}_2\text{О}_3$  (жидк.), принятые в работе [42396] и в настоящем Справочнике.

**ВН (газ).** Наблюдение преддиссоциации на уровнях  $v' = 0, 1$  и  $2$  состояния  $A^1\Pi$  молекулы ВН позволило Алми и Хорсфеллу [523] оценить верхнюю границу энергии диссоциации молекулы ВН в основном состоянии  $X^1\Sigma$  равной  $83 \pm 1$  ккал/моль. Однако в работе Герцберга и Мунди [2037] было показано, что потенциальная кривая состояния  $A^1\Pi$  молекулы ВН, так же как и потенциальная кривая  $A^1\Pi$ , имеет максимум и в связи с этим действительное значение энергии диссоциации ВН должно быть существенно меньше. Поэтому Гейдон [1668] рекомендует значение

$$D_0(\text{ВН}) = 69 \pm 9 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в Справочнике. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{ВН, газ}) = 112,632 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

**НВО (газ).** Принятое в Справочнике значение энергии диссоциации

$$D_0(\text{НВО}) = 260 \pm 15 \text{ ккал/моль}$$

было оценено на основании сопоставления энергий диссоциации ВО, ВН, CN, CH и HCN (молекулы HCN и НВО изоэлектронны).

Принятому значению  $D_0(\text{НВО})$  соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{НВО, газ}) = -19,381 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

**НВО<sub>2</sub> (газ).** Метаборная кислота существует в трех кристаллических модификациях: орторомбической ( $\alpha$ ), моноклинической ( $\beta$ ) и кубической ( $\gamma$ ) [3956а, 2470а].

Эванс, Прозен и Уагман [1515] на основании измерений давления паров воды над орторомбической кислотой [1743, 3956а и др.] и теплот растворения различных модификаций НВО<sub>2</sub> в воде [3833] и растворах едкого натра [3523, 3516] (в расчетах были использованы некоторые неопубликованные данные Прозена, Рандалла и Маргрейва) вычислили значения  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{НВО}_2, \text{ орторомб.}) = -189,13 \pm 0,8$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{НВО}_2, \text{ моноклин.}) = -190,73 \pm 0,8$  ккал/моль<sup>1</sup>.

Соколова, Скуратов, Шеманаева и Юлдашева [387] измерили теплоты растворения в воде орторомбической ( $+0,47 \pm 0,01$  ккал/моль) и моноклинической ( $+1,76 \pm 0,01$  ккал/моль) модификаций метаборной кислоты (конечное состояние  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 500 \text{ H}_2\text{O}$ ). По этим данным были вычислены значения  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{НВО}_2, \text{ орторомб.}) = -189,26 \pm 0,3$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{НВО}_2, \text{ моноклин.}) = -190,57 \pm 0,3$  ккал/моль, согласующиеся в пределах ошибок со значениями, вычисленными Эвансом и др. [1515]. Результаты работы [387] более предпочтительны.

Теплота образования кубической модификации метаборной кислоты может быть вычислена на основании измеренной Килди и Прозеном [2397а] разности ( $-1,429 \pm 0,011$  ккал/моль) теплот растворения этой модификации и орторомбической кислоты в 2N растворе NaOH. По этим данным было найдено значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{НВО}_2, \text{ кубич.}) = -192,69 \pm 0,3$  ккал/моль.

Для вычисления теплоты образования метаборной кислоты в газообразном состоянии могут быть использованы результаты измерений давлений ее паров и результаты определений констант равновесий реакций; в которых участвует НВО<sub>2</sub>.

В работе Штаккельберга, Кватрама и Дрессель [3833] была исследована летучесть борных кислот в присутствии паров воды. При наиболее высоких температурах (160—180° С) в парах, помимо орторомбической кислоты, присутствовало значительное количество метаборной кислоты. По зависимости летучести борных кислот от парциального давления паров воды авторы работы [3833] нашли, что тепловой эффект реакции



при 170° С составляет 19 ккал/моль, или  $\Delta H_{298,15} = 19,1$  ккал/моль. Если использовать найденное в этой же работе значение теплоты сублимации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (см. ниже), то это приводит к значению  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{НВО}_2, \text{ газ}) = -163$  ккал/моль.

<sup>1</sup> Приведенные значения несколько исправлены с учетом принятого в настоящем Справочнике значения теплоты образования  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (крист.).

Более точное значение теплоты испарения  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , найденное в работе [28536], приводит к еще большей величине  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -170 \text{ ккал/моль}$ . Значения теплоты образования  $\text{HBO}_2$ , вычисленные по данным [3833], сильно завышены по сравнению с результатами выполненных позже более точных измерений, что, возможно, объясняется механическим уносом борной кислоты в условиях опытов [3833] (см. [1862]).

Абрикосов, Лян-Цзунь-У и Шашков [57а] исследовали в проточной системе летучесть окиси бора в гелии и водороде при наличии водяного пара при температуре 1133—1637° К и нашли зависимость парциального давления  $\text{HBO}_2$  (газ) от температуры в равновесии



По уравнению, выражающему эту зависимость, было найдено значение теплового эффекта реакции (XIII.15), равное  $\Delta H_{1385} = 43,5 \text{ ккал/моль}$ , и значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -132,4 \text{ ккал/моль}$ . По абсолютным значениям давления паров  $\text{HBO}_2$  при помощи уравнения (IV.15) было вычислено  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -140,9 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ .

Рандалл и Маргрейв [3369а] исследовали летучесть окиси бора в присутствии паров воды<sup>1</sup>. Исследование проводилось методом протока в интервале 1000—1273° К. Анализ зависимости скорости уноса окиси бора от давления паров воды позволил авторам [3369а] установить, что при 1273° К и давлении паров воды менее  $4 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$  основным продуктом испарения является  $\text{HBO}_2$  (газ). Найденным Рандаллом и Маргрейвом парциальным давлением  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HBO}_2$  (в расчете было учтено образование небольших количеств  $(\text{HBO}_2)_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) соответствует значение константы равновесия  $K_{p_{1273}} = 3,347 \cdot 10^{-3}$  и теплового эффекта  $\Delta H_0 = 46 \text{ ккал/моль}$  реакции (XIII.15), которому соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -134,6 \text{ ккал/моль}$ . Рандалл и Маргрейв, используя литературные данные по термодинамическим функциям компонентов реакции (XIII.15), вычислили значение  $-134,9 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ .

Уайт, Манн, Уолш и Соммер [4239] измерили интенсивность инфракрасного спектра испускания газообразных продуктов системы  $\text{B}_2\text{O}_3$  (жидк.) —  $\text{H}_2\text{O}$  (газ) в интервале температур 1250 — 1450° К. По зависимости интенсивности полосы при  $2030 \text{ см}^{-1}$  от температуры был найден тепловой эффект реакции (XIII.15), равный  $\Delta H_{1350} = 39,0 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$ , которому соответствует  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -135,3 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ .

Проведенное Меши, Чупкой и Берковичем [28536] масс-спектрометрическое исследование системы  $\text{B}_2\text{O}_3$  (жидк.) —  $\text{H}_2\text{O}$  (газ) при 1061—1451° К подтвердило, что наряду с  $\text{B}_2\text{O}_3$  (газ) основным борсодержащим продуктом этой системы является  $\text{HBO}_2$  (газ)<sup>2</sup>. В этой работе окись бора нагревалась в платиновой эффузионной камере, в которую одновременно вводились пары воды. На основании измеренных ионных токов Меши и др. нашли значения констант равновесия и тепловых эффектов реакции (XIII.15) и реакции



Используя вычисленные авторами работы [28536] значения констант равновесия и принятые в настоящем Справочнике значения термодинамических свойств компонентов реакций, были вычислены значения тепловых эффектов этих реакций:  $\Delta H_0 = 47,1 \text{ ккал/моль}$  (XIII.15) и  $\Delta H_0 = -2,7 \text{ ккал/моль}$  (XIII.16), которым соответствуют значения  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -134,5 \text{ ккал/моль}$  и  $-135,2 \text{ ккал/моль}$ .

По зависимости констант равновесия реакции (XIII.15) от температуры в работе [28536] было найдено значение теплового эффекта этой реакции  $\Delta H_{1256} = 42,3 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствуют  $\Delta H_0 = 48,1 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -133,4 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ . Так же как и в большинстве других случаев, значения теплоты образования  $\text{HBO}_2$ , вычисленные с использованием термодинамических свойств, являются более точными.

<sup>1</sup> Эта работа ранее цитировалась в статьях ряда авторов [2772, 2776, 1851, 752, 1515, 33686].

<sup>2</sup> Меши, Чупка и Беркович обнаружили в парах также тример метаборной кислоты  $(\text{HBO}_2)_3$  и вычислили его теплоту образования  $-540 \pm 10 \text{ ккал/моль}$ . Маргрейв и др. [33686, 3369а] из опытов по исследованию равновесия (XIII.15) нашли близкое значение  $-537,5 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ . В более ранних работах Маргрейва и др. (см. [2773] [752]) предполагалось существование димера  $(\text{HBO}_2)_2$  с теплотой образования около  $-357 \text{ ккал/моль}$ .

Значения теплоты образования метаборной кислоты в газообразном состоянии, полученные в работах Рэндалла и Маргрэйва [3369а], Уайта и др. [4239] и Меши, Чупки и Берковича [2853б], находятся в хорошем соответствии. На основании этих данных в Справочнике принимается

$$\Delta H^{\circ} f_{298,15}(\text{HBO}_2, \text{газ}) = -135 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

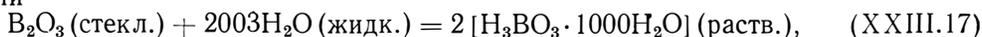
Принятому значению соответствуют теплота сублимации термодинамически наиболее устойчивой модификации метаборной кислоты

$$\Delta H_{s_{298,15}}(\text{HBO}_2, \text{кубич.}) = 57,69 \pm 1 \text{ ккал/моль}$$

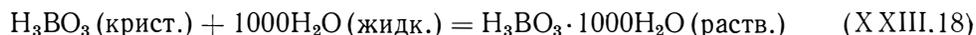
и энергия диссоциации

$$D_0(\text{HBO}_2) = 433,781 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (газ).** Значение теплоты образования H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (крист.) может быть вычислено по результатам измерений теплот растворения окиси бора и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в воде. Прозен, Джонсон и Пергиль [3335] на основании ряда экспериментальных исследований вычислили тепловой эффект реакции



равный  $\Delta H_{298,15} = -7,90 \pm 0,03 \text{ ккал/моль}$ . Значение теплоты растворения ортоборной кислоты при 298,15° К



равно  $5,166 \pm 0,036 \text{ ккал/моль}$ , согласно измерениям Артсдалена и Андерсона [572] (при пересчете были использованы теплоты разведения растворов борной кислоты, приведенные в работе [3769]). Приведенные выше значения теплот растворения совместно с принятым значением теплоты образования стекловидной окиси бора (см. стр. 739) приводят к значению

$$\Delta H^{\circ} f_{298,15}(\text{H}_3\text{BO}_3, \text{крист.}) = -262,29 \pm 0,3 \text{ ккал/моль.}$$

Значение теплоты испарения ортоборной кислоты определялось Штаккельбергом, Кватрамом и Дрессель [3833]. В этой работе пары воды пропускались через слой ортоборной кислоты и аналитически определялось содержание борной кислоты в конденсате. Таким методом было найдено значение теплоты сублимации  $\Delta H_{s_{413}} = 23,24 \text{ ккал/моль}$ , или  $\Delta H_{s_{298,15}} = 23,96 \text{ ккал/моль}^1$  и  $\Delta H^{\circ} f_{298,15}(\text{H}_3\text{BO}_3, \text{газ}) = -238,33 \text{ ккал/моль}$ . Нужно отметить, что найденное Штаккельбергом и др. в этой же работе [3833] значение теплоты испарения HBO<sub>2</sub> (см. выше) оказалось ошибочным.

Меши, Чупка и Беркович [2853б] провели масс-спектрометрическое исследование системы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O при 1061—1451° К. Окись бора нагревалась в эффузионной ячейке, в которую одновременно вводились пары воды. Молекулы H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> были обнаружены только при наиболее высокой температуре 1451° К. Авторы работы [2853б] использовали найденную зависимость интенсивности ионного тока H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>+</sup> от температуры для вычисления термодинамических функций (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Приведенные в работе [2853б] данные позволяют вычислить значение

$$\Delta H^{\circ} f_{298,15}(\text{H}_3\text{BO}_3, \text{газ}) = -247 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение представляется более точным по сравнению с вычисленным по результатам работы [3833] и принимается в Справочнике; ему соответствуют:

$$\Delta H_{s_{298,15}}(\text{H}_3\text{BO}_3, \text{крист.}) = 15,29 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{H}_3\text{BO}_3) = 706,327 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

<sup>1</sup> При пересчете к 298,15° К было использовано значение ( $H_{443} - H_{298,15}$ ) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, крист. = 3400 ккал/моль, полученное экстраполяцией результатов измерения теплоемкости H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (крист.) [2280]. В работе [1515] при пересчете к 298,15° К было получено близкое значение теплоты сублимации  $\Delta H_{s_{298,15}} = 23,55 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$ .

**BF (газ).** Единственным источником сведений о значении энергии диссоциации молекулы BF является экстраполяция наблюдаемых колебательных уровней основного и возбужденного состояний до диссоциационных пределов.

Оценка энергии диссоциации BF на основании линейной экстраполяции колебательных уровней основного электронного состояния  $X^2\Sigma$  приводит к очень низким значениям  $D_0$  (BF), равным 123,2 и 116,7 ккал/моль соответственно по данным Кретьена [1100] и Онака [3141]. Однако сравнение энергий диссоциации молекул галогенидов элементов III группы (AlF, AlCl и др.), полученных различными методами, привело Велти и Барроу [4203] к выводу, что линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния рассматриваемой группы молекул дает слишком низкие значения энергий диссоциации, которые составляют приблизительно 50—70% от действительного значения.

Более надежна экстраполяция уровней возбужденного электронного состояния  $A^1\Pi$ . Согласно правилам корреляции, молекула BF в состоянии  $A^1\Pi$  может диссоциировать на атомы, находящиеся соответственно в состояниях  $B(^2P) + F(^2P_{1/2})$ ,  $B(^2S) + F(^2P_{1/2})$  и  $B(^2P) + F(^2P_{3/2})$ . Возможностью образования атома фтора в возбужденном состоянии практически можно пренебречь, так как энергия его первого возбужденного состояния очень велика ( $104730 \text{ см}^{-1}$ ). Учет энергии возбуждения первого возбужденного состояния атома бора приводит к слишком низкому значению энергии диссоциации молекулы BF, поэтому логично предположение о том, что диссоциационному пределу состояния  $A^1\Pi$  соответствуют атомы бора и фтора в нормальных состояниях<sup>1</sup>. Графическая экстраполяция уровней состояния  $A^1\Pi$  по уравнению, найденному Кретьеном [1100], приводит к диссоциационному пределу, равному  $17\,250 \pm 4000 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует  $D_0$  (BF) =  $196 \pm 12 \text{ ккал/моль}$ . Это значение рекомендуется во втором издании монографии Гейдона [1668]. Экстраполяция колебательных уровней этого состояния по более точным постоянным, рекомендуемым Онака [3141], приводит к значению  $D_0$  (BF) =  $202,2 \text{ ккал/моль}$ , что в пределах возможной при экстраполяции погрешности согласуется со значением  $D_0$  (BF), вычисленным по уравнению Кретьена. Сравнение энергий диссоциации AlF, AlCl и BBr, полученных термохимическими методами и в результате наблюдения преддиссоциации, с экстраполированными диссоциационными пределами состояний  $A^1\Pi$  этих молекул, проведенное Барроу [646а], показало, что на потенциальных кривых электронных состояний  $A^1\Pi$  должны наблюдаться максимумы, высота которых уменьшается с увеличением молекулярного веса<sup>2</sup>. В связи с тем, что на потенциальной кривой состояния  $A^1\Pi$  молекулы BF, по-видимому, также существует максимум, в настоящем Справочнике для энергии диссоциации BF принимается значение

$$D_0(\text{BF}) = 185 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

Этому значению соответствует

$$\Delta H^\circ_f(\text{BF, газ}) = -36,5 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

**BF<sub>2</sub> (газ).** Принятое в Справочнике значение энергии диссоциации

$$D_0(\text{BF}_2) = 320 \pm 20 \text{ ккал/моль}$$

было оценено по соотношению

$$\frac{D_0(\text{BF}_2) - D_0(\text{BF})}{D_0(\text{BF}_3) - D_0(\text{BF})} = \frac{D_0(\text{AlF}_2) - D_0(\text{AlF})}{D_0(\text{AlF}_3) - D_0(\text{AlF})}, \quad (\text{XXIII.19})$$

т. е. по существу по методу Карапетьянца. При этом были использованы принятые в Справочнике значения энергий диссоциации BF, BF<sub>3</sub>, AlF, AlF<sub>2</sub> и AlF<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> Детальный анализ возможных погрешностей и сравнение значений энергий диссоциации молекул галогенидов Ga и Tl, оцененных при помощи экстраполяции уровней состояния  $A^1\Pi$  и полученных термохимическими методами, привели Барроу [646а] к выводу, что диссоциационному пределу состояний  $A^1\Pi$  рассматриваемых молекул соответствуют атомы в состояниях  $M(^2P_{3/2}) + X(^2P_{1/2})$ . В случае бора энергия состояния  $^2P_{3/2}$  составляет всего  $19 \text{ см}^{-1}$  и практически не влияет на величину  $D_0$  (BF).

<sup>2</sup> Принятым в настоящем Справочнике значениям энергий диссоциации AlF и AlCl, полученным в результате исследования равновесий, соответствуют максимумы на потенциальных кривых состояния  $A^1\Pi$  порядка 15 и 9 ккал/моль.

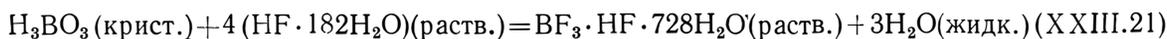
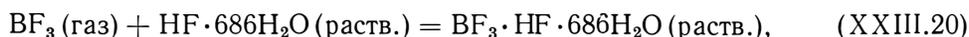
Принятому значению энергии диссоциации  $\text{BF}_2$  соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{BF}_2, \text{газ}) = -153 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{BF}_3$  (газ).** Приведенные в современных термохимических справочниках значения теплоты образования  $\text{BF}_3$  вычислены на основании найденной Аммерлем [1943] теплоты растворения  $\text{BF}_3$  в воде  $-24,46 \text{ ккал/моль}$  (пересчитано с учетом современных атомных весов) и найденной Тсмсеном [3981] теплоты взаимодействия растворов борной и плавиковой кислот  $-27,5 \text{ ккал/моль}$ . Лаубенгейер, Финли и Серс [2569, 2570] также измерили теплоту гидролиза  $\text{BF}_3$  и нашли  $\Delta H_{273} = -21,9 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ . Однако выполнить достаточно точный пересчет этого значения к комнатной температуре не представляется возможным, так как в литературе отсутствуют данные по теплоемкости растворов  $\text{BF}_3$  в воде.

Вычисленные различными авторами по этим данным значения теплоты образования  $\text{BF}_3$  отличаются весьма существенно, что объясняется различием использованных в расчетах значений теплот образования растворов  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Точность значений, вычисляемых по этим данным, значительно снижается вследствие того, что конечные составы продуктов гидролиза  $\text{BF}_3$  в воде и продуктов реакции борной и плавиковой кислот неодинаковы [356, 38, 1657].

Тщательные измерения теплот растворения трехфтористого бора и борной кислоты в плавиковой кислоте, позволяющие вычислить более точное значение  $\Delta H^\circ f(\text{BF}_3, \text{газ})$ , были проведены Скуратовым, Канарской и Мартыновым [38]. Авторы [38] измерили в адиабатическом калориметре теплоты реакций



и установили, что конечные состояния продуктов этих реакций могут считаться идентичными. Найденной в работе [38] разности теплот реакций (XXIII.20) и (XXIII.21),  $\Delta H_{298,15} = -16,2 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ , соответствует значение

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{BF}_3, \text{газ}) = -268 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение принимается в Справочнике; ему соответствует

$$D_0(\text{BF}_3) = 452,826 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

**FBO (газ).** Энергия диссоциации FBO была оценена сопоставлением энергий диссоциации  $\text{BF}$ ,  $\text{BO}$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CN}$  и  $\text{FCN}$  (молекулы  $\text{FBQ}$  и  $\text{FCN}$  изоэлектронны).

Полученное таким образом значение

$$D_0(\text{FBO}) = 380 \pm 25 \text{ ккал/моль}$$

принимается в Справочнике; ему соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{FBO}, \text{газ}) = -172,513 \pm 25 \text{ ккал/моль.}$$

**BCl (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния молекулы  $\text{BCl}$  приводит к значению  $D_0(\text{BCl}) = 97 \text{ ккал/моль}$ , которое, как и в случае  $\text{BF}$ , является заниженным и менее надежным, чем значение, найденное графической экстраполяцией для состояния  $A^1\Pi$ .

Экстраполяция колебательных уровней возбужденного состояния  $A^1\Pi$  по уравнению, предложенному в работе Герцберга и Хашли [2034], приводит к диссоциационному пределу, расположенному на  $44821 \text{ см}^{-1}$  выше нулевого колебательного уровня основного состояния. В предположении, что молекула  $\text{BCl}$  в состоянии  $A^1\Pi$  диссоциирует на атомы в нормальных состояниях (см. стр. 745), найденному диссоциационному пределу соответствует  $D_0(\text{BCl}) = 127,9 \text{ ккал/моль}^1$ .

<sup>1</sup> В монографии Гейдона [1668] ошибочно указывается, что экстраполяция колебательных уровней состояния  $A^1\Pi$  приводит к  $D_0(\text{BCl}) = 118 \pm 9 \text{ ккал/моль}$ .

По-видимому, так же как и в случае ВF, на потенциальной кривой состояния А<sup>1</sup>П имеется максимум, высота которого равна примерно 10 ккал/моль. Поэтому в настоящем Справочнике для энергии диссоциации ВСl рекомендуется значение

$$D_0(\text{ВСl}) = 118 \pm 10 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{ВСl, газ}) = 40,55 \pm 11 \text{ ккал/моль}.$$

**ВСl<sub>2</sub> (газ).** Оценка теплоты образования ВСl<sub>2</sub> проводилась по методу Карапетьянца. Для построения графика использовались данные по теплотам образования АlСl, АlСl<sub>2</sub>, АlСl<sub>3</sub>, ВСl и ВСl<sub>3</sub>. Найденное таким образом значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{ВСl}_2, \text{газ}) = -30 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

принимается в Справочнике; ему соответствует

$$D_0(\text{ВСl}_2) = 217,1 \pm 11,0 \text{ ккал/моль}.$$

**ВСl<sub>3</sub> (газ).** Труст и Отфей [4020] измерили суммарный тепловой эффект взаимодействия хлора с аморфным бором и гидролиза полученного ВСl<sub>2</sub>. Кроме того, они отдельно измерили теплоту гидролиза ВСl<sub>3</sub>. Комбинированием этих данных можно вычислить значение теплоты образования ВСl<sub>3</sub> (жидк.), равное  $-103,3 \text{ ккал/моль}$  (результаты измерений приведены к стандартным условиям Джонсоном и др. [2267]). Однако это значение может рассматриваться только как приближенное, так как авторы работы [4020] не могли располагать достаточно чистым образцом бора, и, кроме того, как указали Бертло [779] и Томсен [3981] (см. также [2267]), в этой работе могла быть допущена систематическая ошибка при определении теплового значения калориметра.

Гальченко, Тимофеев и Скуратов [140а, 37, 140] измерили теплоту сгорания аморфного бора в хлоре. Исходный бор был получен пиролизом диборана и обезгажен прокаливанием в вакууме. Рентгеноструктурный анализ показал лишь следы кристаллической фазы. Спектральным анализом было показано, что примеси металлов (в первую очередь кальция) составляют около 0,01%. Важным достоинством работы является проведенный методом плавления в вакууме [422] анализ исходного образца бора, показавший наличие 0,23% кислорода, 0,12% водорода и 0,005% азота. Чашечка с бором нагревалась микроречью в атмосфере хлора (6 атм) до 500—600° С. Такие условия позволили добиться почти полного сгорания бора (99,7—99,8%). В зависимости от величины исходной навески в бомбе в результате реакции получался ВСl<sub>3</sub> в газообразном состоянии или смесь газообразного и жидкого ВСl<sub>3</sub>. Из этих опытов авторы работ [140а, 37, 140] нашли значения теплот образования треххлористого бора в жидком  $-103,3 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$  и газообразном  $-97,4 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$  состояниях.

Джонсон, Миллер и Прозен [2267] также определили теплоту сгорания аморфного бора в хлоре. В отличие от работ Гальченко и др. [37, 140] сжигание осуществлялось в проточной системе: смесь хлора с гелием пропусклась над бором. Кварцевый тигель с бором подогревался печью сопротивления до 400° С. Найденное в работе [2267] значение теплоты образования газообразного треххлористого бора  $-97,51 \pm 0,32 \text{ ккал/моль}$  хорошо согласуется с найденным Гальченко и др. [140а, 37, 140]. Однако погрешность значения, полученного Джонсоном и др. [2267], может, по-видимому, значительно превышать указанное значение, так как проведенный авторами работы [2267] спектральный анализ не мог дать сведений о наличии в образцах важнейших примесей — кислорода, водорода и азота.

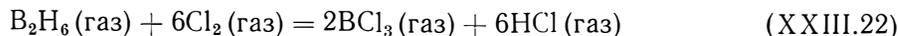
На основании теплоты образования ВСl<sub>3</sub> (газ) из хлора и аморфного бора, полученной Гальченко и др. [140а, 37, 140], и значения теплоты перехода кристаллического бора в аморфный  $\Delta H_{298,15} = 0,4 \text{ ккал/г-атом}$  [3508] в Справочнике принимается значение теплоты образования ВСl<sub>3</sub> (газ) из элементов в стандартных состояниях

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{ВСl}_3, \text{газ}) = -97,0 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{ВСl}_3) = 312,426 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Лачер, Скраби и Парк [2512] измерили теплоту хлорирования диборана



и нашли  $\Delta H_{298,15} = -343 \pm 3,4$  ккал/моль, чему соответствует  $\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{BCl}_3, \text{газ}) = -101,5 \pm 1,8$  ккал/моль<sup>1</sup>. Расхождение с принятой в Справочнике величиной значительно превышает погрешность измерений [2512]. По-видимому, в работе [2512] допущена систематическая ошибка.

Результаты измерений теплоты гидролиза  $\text{BCl}_3$  рассмотрены при выборе значения теплоты образования окиси бора.

**BN (крист.).** В работах Слейда и Хигсона [3763, 3764] и Лоренца и Вулкока [2656] исследовалось равновесие диссоциации нитрида бора. Обработка данных этих авторов приводит к значениям теплоты образования нитрида бора от  $-18,1$  до  $-34,5$  ккал/моль [3593, 2358, 2355]. Полученные на основании работ [3764, 3763, 2656] значения можно считать только нижним пределом теплоты образования нитрида бора, так как использованные образцы бора и нитрида бора содержали значительные количества примесей, что могло привести к увеличению измеряемых давлений. Рекомендованное в справочнике [3508] значение  $\Delta H^\circ_f_{298,15} = -32,1$  ккал/моль получено, по-видимому, пересчетом данных из работы Келли [2355].

Более точное определение теплоты образования нитрида бора было выполнено Гальченко, Корниловым и Скуратовым [1396, 36, 140, 248]. Эти авторы измерили теплоту непосредственного взаимодействия азота с аморфным бором  $\Delta H_{298,15} = -61,1 \pm 0,34$  ккал/моль. Рентгеновским анализом было установлено, что нитрид бора получается в гексагональной кристаллической модификации. Поскольку реакция взаимодействия бора с азотом идет только при высоких температурах, навеска бора нагревалась в атмосфере азота до  $1300^\circ\text{C}$  специальной маленькой электрической печью.

В краткой заметке [36226] сообщается, что измерение давления азота над BN методом Ленгмюра привело к значению  $\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{BN}, \text{крист.}) \approx -60$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение теплоты образования гексагональной кристаллической модификации нитрида бора из бора в кристаллическом состоянии и газообразного азота

$$\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{BN}, \text{крист.}) = -60,7 \pm 0,4 \text{ ккал/моль},$$

найденное Гальченко, Корниловым и Скуратовым [1396]. При пересчете была использована теплота перехода аморфного бора в кристаллический  $\Delta H_{298,15} = -0,4$  ккал/г-атом [3508].

**BN (газ).** Принятое в настоящем Справочнике значение энергии диссоциации нитрида бора

$$D_0(\text{BN}) = 92 \pm 12 \text{ ккал/моль}$$

было получено Гейдоном [1668] на основании графической экстраполяции колебательных уровней молекулы BN в основном состоянии  $X^3\Pi$  и возбужденном состоянии  $A^3\Pi$  по данным работы Дугласа и Герцберга [1375].

Оценка энергии диссоциации BN по соотношению, предложенному Маргрейвом и Стапитанондой [2777], приводит к значению около  $70$  ккал/моль. Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния, значительно менее точная, чем графическая, дает около  $131$  ккал/моль.

Принятому значению энергии диссоциации соответствуют:

$$\Delta H^\circ_f_0(\text{BN}, \text{газ}) = 150,536 \pm 13 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s_0}(\text{BN}, \text{крист.}) = 210,549 \pm 13 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> При вычислении в соответствии с данными [3335] было принято  $\Delta H^\circ_f_{298,15}(\text{B}_2\text{H}_6, \text{газ}) = +6,73 \pm 0,52$  ккал/моль (бор в аморфном состоянии).

Таблица 219

Принятые значения (в кал/моль) термохимических величин бора и его соединений

| Вещество                       | Состояние | $D_0$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|--------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| B                              | Крист.    | 130 000 <sup>a</sup>       | 0                    | 0                           | 0                           | 279                            | 292                            |
| B                              | Газ       | —                          | 130 000              | 131 207                     | 131 219                     | 1486                           | 1511                           |
| B <sub>2</sub>                 | »         | 62 300                     | 197 700              | 199 199                     | 199 209                     | 2057                           | 2093                           |
| BO                             | »         | 183 987                    | 5 000                | 5 739                       | 5 744                       | 2038                           | 2073                           |
| BO <sub>2</sub>                | »         | 312 974                    | -65 000              | -64 816                     | -64 812                     | 2503                           | 2555                           |
| B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | »         | 486 974                    | -109 000             | -108 617                    | -108 608                    | 2981                           | 3051                           |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Крист.    | 98 000 <sup>a</sup>        | -304 282             | -305 756                    | -305 760                    | 2144                           | 2218                           |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Газ.      | 643 243                    | -206 282             | -206 994                    | -207 003                    | 2906                           | 2976                           |
| BN                             | »         | 69 000                     | 112 632              | 113 391                     | 113 396                     | 2030                           | 2065                           |
| HBO                            | »         | 260 000                    | -19 381              | -19 499                     | -19 504                     | 2173                           | 2216                           |
| HBO <sub>2</sub>               | »         | 433 781                    | -134 175             | -134 985                    | -135 000                    | 2501                           | 2551                           |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | »         | 706 327                    | -244 470             | -246 973                    | -247 000                    | 3812                           | 3903                           |
| BF                             | »         | 185 000                    | -36 500              | -35 774                     | -35 771                     | 2042                           | 2077                           |
| BF <sub>2</sub>                | »         | 320 000                    | -153 000             | -152 835                    | -152 838                    | 2517                           | 2565                           |
| BF <sub>3</sub>                | »         | 452 826                    | -267 326             | -267 990                    | -268 000                    | 2724                           | 2784                           |
| FBO                            | »         | 380 000                    | -172 513             | -172 415                    | -172 413                    | 2434                           | 2485                           |
| BCl                            | »         | 118 000                    | 40 550               | 41 275                      | 41 279                      | 2080                           | 2118                           |
| BCl <sub>2</sub>               | »         | 217 100                    | -30 000              | -29 691                     | -29 691                     | 2741                           | 2795                           |
| BCl <sub>3</sub>               | »         | 312 426                    | -96 776              | -97 000                     | -97 000                     | 3285                           | 3359                           |
| BN                             | Крист.    | 210 549 <sup>a</sup>       | -60 013              | -60 694                     | -60 700                     | 617                            | 641                            |
| BN                             | Газ       | 92 000                     | 150 536              | 151 280                     | 151 284                     | 2041                           | 2076                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.

## АЛЮМИНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

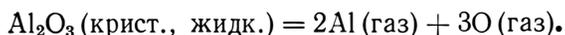
(Al, Al<sup>+</sup>, Al<sub>2</sub>, AlO, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlH, AlF, AlF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlCl, AlCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlN)

В настоящей главе рассмотрены алюминий и его соединения с кислородом, водородом, фтором, хлором и азотом.

В Справочнике приводятся термодинамические функции Al (крист., жидк., газ), Al<sub>2</sub> (газ) и Al<sup>+</sup> (газ). Эти данные позволяют вычислять термодинамические свойства алюминия и его паров в широком интервале температуры и давления. В литературе нет сведений о существовании в парах алюминия молекул более сложного состава.

Система алюминий — кислород представлена в Справочнике соединениями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (крист., жидк.), AlO (газ) и Al<sub>2</sub>O (газ). Помимо хорошо изученной кристаллической модификации окиси алюминия — корунда, известны еще несколько модификаций (см. стр. 769), однако они термодинамически не стабильны, по крайней мере при обычных давлениях. В литературе есть сведения [2089] о существовании в определенных условиях в конденсированном состоянии, помимо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, субокислов алюминия AlO и Al<sub>2</sub>O. Однако отсутствие необходимых данных по этим соединениям не позволило вычислить таблицы их термодинамических функций. Поэтому расчеты составов и термодинамических свойств веществ в конденсированном состоянии, образующихся в системе алюминий — кислород, в определенных условиях (восстановительная среда, температуры 1050—1500° С и выше) могут оказаться ошибочными.

Газообразные соединения системы алюминий — кислород в Справочнике представлены AlO и Al<sub>2</sub>O. Помимо этих соединений известно существование в газообразном состоянии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако парциальные давления этого соединения в насыщенных парах окиси алюминия при 2000—2600° К на два-три порядка меньше давлений AlO и Al<sub>2</sub>O. Вопрос о термодинамической стабильности окиси алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в газообразном состоянии долгое время оставался неясным. Выполненные в 1960 г. масс-спектрометрические исследования [1405а] продуктов испарения окиси алюминия в нейтральных условиях показали, что основными продуктами испарения является Al и O, а парциальное давление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (газ) составляет менее 10<sup>-5</sup> от парциального давления одноатомного алюминия. В связи с этим в настоящем издании Справочника термодинамические функции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (газ) не рассматриваются. Чтобы можно было проводить расчеты термодинамических свойств и состава продуктов испарения окиси алюминия, во II томе Справочника приведены значения константы равновесия реакции



Учитывая большое значение вопроса о термодинамической стабильности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (газ) и тесную связь этого вопроса с выбором значений теплот образования AlO и Al<sub>2</sub>O, в параграфе по выбору термохимических величин рассмотрены работы по определению теплоты сублимации окиси алюминия.

Из соединений системы алюминий — водород в Справочнике рассмотрено простейшее соединение AlH. Известно также соединение AlH<sub>3</sub>, однако оно малостабильно и при проведении расчетов составов продуктов взаимодействия алюминия с водородом его можно не учитывать.

Система алюминий — фтор в Справочнике представлена следующими соединениями: AlF<sub>3</sub> (крист., жидк., газ), AlF<sub>2</sub> (газ) и AlF (газ). Помимо этих соединений, известно еще одно соединение — Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, однако его содержание в насыщенных парах трехфтористого алюминия при высоких температурах невелико и при 1000° К не превышает 2% [3307а].

В Справочнике рассмотрены следующие соединения алюминия с хлором:  $\text{AlCl}_3$  (крист., жидк., газ),  $\text{AlCl}_2$  (газ) и  $\text{AlCl}$  (газ). При низких температурах пары хлористого алюминия состоят практически полностью из димеризованных молекул  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Однако уже при  $700^\circ \text{K}$  основным компонентом пара становится  $\text{AlCl}_3$ . Поэтому расчеты составов и термодинамических свойств системы алюминий — хлор при более высоких температурах могут быть выполнены достаточно точно на основании приведенных в Справочнике данных без учета  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

Известно о существовании соединения  $\text{AlOCl}$  в кристаллическом состоянии (см., например, [3602a]). В некоторых работах (например, [3612a]) предполагается также существование соединений  $\text{AlOCl}$  и  $\text{AlOF}$  в газообразном состоянии. Однако экспериментальных доказательств существования этих соединений в газообразном состоянии пока нет, и они не рассматриваются в Справочнике.

## § 95. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Al.** Атом Al в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ , которой соответствует один терм  ${}^2P$ . Серийная граница состояний с электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 (1S) nl$  расположена на  $48279,16 \text{ см}^{-1}$  выше нижнего уровня  ${}^2P_{1/2}$ . Состояния с такой конфигурацией являются дублетными с  $L = l$ . Состояния с конфигурацией, соответствующей возбуждению  $3s$ -электронов, а также электронов с главным квантовым числом  $n = 2$ , не рассматриваются, поскольку энергии возбуждения таких состояний достаточно велики (выше  $60\,000 \text{ см}^{-1}$ ).

В табл. 220 приведены уровни энергии атома Al с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 (1S) nl$  и значениями  $n \leq 11$ . Энергии возбуждения этих уровней приняты на основании значений, рекомендуемых Мур [2941]. Как и в других случаях, в табл. 220 состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

Таблица 220

Уровни энергии атома алюминия

| Номер уровня | Состояние                 |                           | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация  | терм                      |                    |                           |
| 0            | $\dots 3s^2 (1S) 3p$      | ${}^2P_{1/2}$             | 2                  | 0                         |
| 1            | $\dots 3s^2 (1S) 3p$      | ${}^2P_{3/2}$             | 4                  | 112,04                    |
| 2            | $\dots 3s^2 (1S) 4s$      | ${}^2S$                   | 2                  | 25347,69                  |
| 3            | $\dots 3s 3p^2$           | ${}^4P$                   | 12                 | 29097,03                  |
| 4            | $\dots 3s^2 (1S) 3d$      | ${}^2D$                   | 10                 | 32436,25                  |
| 5            | $\dots 3s^2 (1S) 4p$      | ${}^2P$                   | 6                  | 32960                     |
| 6            | $\dots 3s^2 (1S) 5s$      | ${}^2S$                   | 2                  | 37689,32                  |
| 7            | $\dots 3s^2 (1S) 4d$      | ${}^2D$                   | 10                 | 38932                     |
| 8            | $\dots 3s^2 (1S) 5p$      | ${}^2P$                   | 6                  | 40276                     |
| 9            | $\dots 3s^2 (1S) 4f$      | ${}^2F$                   | 14                 | 41318,74                  |
| 10           | $\dots 3s^2 (1S) 5d$      | ${}^2D$                   | 18                 | 42593                     |
|              | $\dots 3s^2 (1S) 6s, 6p$  | ${}^2S, {}^2P$            |                    |                           |
| 11           | $\dots 3s^2 (1S) 5f, 5g$  | ${}^2F, {}^2G^*$          | 32                 | 43831,08                  |
| 12           | $\dots 3s^2 (1S) 6d$      | ${}^2D$                   | 12                 | 44186                     |
|              | $\dots 3s^2 (1S) 7s$      | ${}^2S$                   |                    |                           |
| 13           | $\dots 3s^2 (1S) 6f - 6h$ | ${}^2F, {}^2G^*, {}^2H^*$ | 72                 | 45200                     |
|              | $\dots 3s^2 (1S) 7d$      | ${}^2D$                   |                    |                           |
|              | $\dots 3s^2 (1S) 8s$      | ${}^2S$                   |                    |                           |

Таблица 220 (окончание)

| Номер уровня | Состояние  |  | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--|--|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация   | терм   |                    |                    |
| 14           | $\dots 3s^2 (1S) 7f - 7i$<br>$\dots 3s^2 (1S) 8p, 8d$<br>$\dots 3s^2 (1S) 9s$    | ${}^2F, {}^2G^*, {}^2H^*, {}^2I^*$<br>${}^2P^*, {}^2D$<br>${}^2S$    | 98                 | 46027              |
| 15           | $\dots 3s^2 (1S) 8f - 8k$<br>$\dots 3s^2 (1S) 9p, 9d$<br>$\dots 3s^2 (1S) 10s$   | ${}^2F^*, {}^2G^* \dots {}^2K^*$<br>${}^2P^*, {}^2D$<br>${}^2S$      | 128                | 46594              |
| 16           | $\dots 3s^2 (1S) 9f - 9l$<br>$\dots 3s^2 (1S) 10p, 10d$<br>$\dots 3s^2 (1S) 11s$ | ${}^2F, {}^2G^* \dots {}^2L^*$<br>${}^2P^*, {}^2D$<br>${}^2S^*$      | 162                | 46942              |
| 17           | $\dots 3s^2 (1S) 10f - 10m$<br>$\dots 3s^2 (1S) 11p - 11n$                       | ${}^2F^*, {}^2G^* \dots {}^2M^*$<br>${}^2P^*, {}^2D^* \dots {}^2N^*$ | 422                | 47192              |

В сводке Мур [2941] приводятся данные только для относительно небольшого числа состояний  $Al$ , в основном для состояний  $S, P, D$  и нескольких  $F$ -состояний. Остальные состояния экспериментально не наблюдались, и их энергии были оценены на основании правил, сформулированных в главе I. В частности, всем состояниям с  $L > 3$  (для данного  $n$ ) была приписана энергия возбуждения термина  $sL = 3$ . В табл. 220 термы, не приведенные в сводке [2941], отмечены звездочкой.

Максимальная погрешность при оценке энергий уровней должна иметь место для состояния  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 (1S) 5g {}^2G$  и составляет примерно  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что энергия возбуждения соответствующего термина имеет величину порядка  $45\,000 \text{ см}^{-1}$ , подобная неточность в определении энергии не приводит к существенным ошибкам в результатах последующих расчетов.

$Al^+$ . Положительный ион одноатомного алюминия  $Al^+$  в основном состоянии  $1S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Ионизационный предел состояний с электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3snl$  имеет энергию  $151\,860 \text{ см}^{-1}$ . Два первых возбужденных состояния иона  $Al^+$ , приведенные в табл. 221, связаны с переходом одного  $3s$ -электрона в  $3p$ -состояние. Термы, возникающие при переходе  $3s$ -электрона в более высокие состояния, имеют энергии возбуждения, превышающие  $90\,000 \text{ см}^{-1}$ , а при одновременном переходе двух  $3s$ -электронов в  $3p$ -состояния — свыше  $85\,000 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому они не рассматриваются в настоящем Справочнике.

Таблица 221

## Уровни энергии иона алюминия

| Номер уровня | Состояние                |           | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|-----------|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация | терм      |                    |                    |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p^6 2s^2$    | $1S$      | 1                  | 0                  |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s3p$    | ${}^3P_0$ | 1                  | 37392,0            |
| 2            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p$   | ${}^3P_1$ | 3                  | 37453,8            |
| 3            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p$   | ${}^3P_2$ | 5                  | 37579,3            |
| 4            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p$   | $1P$      | 3                  | 59849,7            |

**Al<sub>2</sub>.** Существование молекулы Al<sub>2</sub> экспериментально доказано масс-спектрометрическими исследованиями [1107]. Однако спектр и структура молекулы Al<sub>2</sub> до настоящего времени экспериментально не изучались<sup>1</sup>. Попытка получить спектр поглощения и спектр испускания Al<sub>2</sub>, предпринятая в работе [30], не увенчалась успехом. Поэтому молекулярные постоянные Al<sub>2</sub>, принятые в настоящем Справочнике, основаны на результатах приближенных оценок. Следует отметить, что достаточно обоснованная оценка межатомного расстояния  $r_{Al-Al}$  и частоты колебаний молекулы Al<sub>2</sub> невозможна, поскольку соответствующие постоянные для Ga<sub>2</sub>, In<sub>2</sub> и Tl<sub>2</sub> неизвестны. Межатомное расстояние в молекуле Al<sub>2</sub> было оценено в результате сопоставления межатомных расстояний в молекулах B<sub>2</sub>, BX и AlX, где X = H, O, N, F, Cl, Br и принято равным  $(2,4 \pm 0,06)$  Å, что соответствует  $B_e = 0,22 \pm 0,02$  см<sup>-1</sup>. На основании этого межатомного расстояния по формуле Гуггенхеймера (см. стр. 55) было вычислено значение частоты колебания Al<sub>2</sub>:  $\omega_e = 520 \pm 50$  см<sup>-1</sup>. Надежность полученного таким образом значения  $\omega_e$  подтверждается сравнением силовых постоянных молекул X<sub>2</sub> разных групп Периодической системы. По аналогии с B<sub>2</sub> можно полагать, что основное состояние Al<sub>2</sub> является состоянием <sup>3</sup>Σ, а первое возбужденное состояние имеет энергию порядка  $30\,000 \pm 3000$  см<sup>-1</sup>. Молекулярные постоянные Al<sub>2</sub>, принятые в настоящем Справочнике, приведены в табл. 222<sup>2</sup>.

**AlO.** Основным электронным состоянием молекулы AlO является состояние X<sup>2</sup>Σ. В результате исследования спектра AlO экспериментально установлено существование еще двух стабильных состояний: B<sup>2</sup>Σ и C<sup>2</sup>Π. По аналогии с молекулой BO можно ожидать, что первым возбужденным состоянием AlO должно быть состояние типа A<sup>2</sup>Π. Однако до настоящего времени переходы, связанные с этим состоянием в спектре AlO, не наблюдались. Оценка по соотношению Шифрина (1.31) и сопоставление энергий возбуждения однопипных электронных состояний AlO и BO позволяют оценить энергию состояния A<sup>2</sup>Π молекулы AlO равной примерно  $17\,000 \pm 2000$  см<sup>-1</sup>.

В спектре AlO идентифицированы три системы полос: зеленая система B<sup>2</sup>Σ — X<sup>2</sup>Σ, ультрафиолетовая система C<sup>2</sup>Π — X<sup>2</sup>Σ и система C<sup>2</sup>Π — B<sup>2</sup>Σ, расположенная в области 7900—8900 Å.

Молекулярные постоянные AlO в состояниях X<sup>2</sup>Σ и B<sup>2</sup>Σ определялись в результате изучения многократно исследовавшейся зеленой системы, которая наблюдалась как в спектре испускания [3681, 3546, 3296, 2828, 2952, 2530, 1290, 3481, 3482, 3484, 1797], так и в спектре поглощения [279, 2123, 2400]. Результаты работ, посвященных изучению этой системы и опубликованных до 1950 г., рассмотрены в справочнике [649] и в книге Герцберга [2020]. Рекомендуются в этих изданиях молекулярные постоянные AlO в состояниях X<sup>2</sup>Σ и B<sup>2</sup>Σ основаны на данных, полученных Сенем [3681] (вращательные постоянные) и Роем [3546] (колебательные постоянные). Вращательные постоянные были найдены Сенем в результате анализа тонкой структуры полос 0—0, 1—0, 0—1, 2—1, 1—1 и 1—2 (полосы регистрировались во втором порядке на приборе с дисперсией 0,62 Å/мм). Колебательные постоянные AlO в состояниях X<sup>2</sup>Σ и B<sup>2</sup>Σ были получены Роем [3546] по кантам полос. Поскольку в спектре, исследованном Роем, наблюдались полосы до  $v'$  и  $v'' \leq 11$ , найденные им постоянные значительно точнее постоянных, полученных ранее Мекке [2828] по данным Морикёфера [2952] и Помроя [3296] на основании изучения меньшего числа полос.

В 1957 г. Лагерквист, Нилссон и Барроу [2530] вновь тщательно исследовали систему B<sup>2</sup>Σ — X<sup>2</sup>Σ. Спектр возбуждался в алюминиевой дуге постоянного тока. Полоса 0—0 была сфотографирована на приборе с плоской решеткой (дисперсия 0,37—0,43 Å/мм), остальные

<sup>1</sup> Шарма [3607] в спектре разряда через пары AlCl<sub>3</sub> в атмосфере гелия обнаружил полосы в области  $\lambda\lambda$  3310—2950 Å, волновые числа кантов этих полос описываются уравнением  $\nu = 31450,8 + \left(391,4 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0,9 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2\right) - \left(592,0 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 3,0 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right)$ . Шарма высказал предположение, что эти полосы могут быть связаны с молекулой Al<sub>2</sub>, так как значение  $\omega_e''$  по порядку величины близко к значению, ожидаемому для этой молекулы. В последующих работах никаких указаний о природе излучателя полос, наблюдавшихся Шарма, не встречалось.

<sup>2</sup> Чупка, Беркович, Гиз и Инграм [1107] оценили частоту колебания Al<sub>2</sub> равной 400 см<sup>-1</sup> и межатомное расстояние равным 2,5 Å.

полосы снимались на вогнутой решетке Вуда с дисперсией  $1,2 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Исследовались полосы с  $\nu' \leq 3$  и  $\nu'' \leq 5$ . Анализ вращательной структуры полос привел к постоянным, которые прекрасно согласуются с найденными Сенем. Анализ колебательной структуры проводился по началам полос; найденные постоянные  $\omega_e'', \omega_e''x_e'', \omega_e', \omega_e'x_e'$  незначительно отличаются от значений, рекомендуемых Роем [3546]<sup>1</sup>. Впоследствии полосы зеленой системы АЮ были получены Гудлеттом и Иннесом [1797] при возбуждении спектра в полом катоде. Спектр регистрировался в третьем порядке решетки на приборе с дисперсией  $0,4 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Результаты анализа колебательной и вращательной структуры зеленых полос прекрасно согласуются с данными, полученными в работах [3681, 3546, 2530]. Единственной особенностью выполненного в работе [1797] исследования является определение по полосе 0—0 постоянной спинового расщепления для линий с низкими значениями вращательного квантового числа  $K$ <sup>2</sup>.

Поскольку в первом издании настоящего Справочника термодинамические функции АЮ рассчитывались по постоянным состояний  $X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma$ , найденным Сенем [3681] и Роем [3546], а отличие новых постоянных, полученных Лагерквистом, Нилссоном и Барроу [2530], практически не сказывается на значениях функций АЮ, в настоящем издании Справочника для молекулярных постоянных АЮ в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma$  принимаются значения, найденные Сенем и Роем и приведенные в табл. 222.

Молекулярные постоянные АЮ в состоянии  $C^2\Pi$  были найдены в результате исследования ультрафиолетовой системы со сложной структурой полос. Полосы этой системы в спектре АЮ впервые наблюдали Коёр и Розен [1145], которым удалось выполнить лишь весьма приближенный анализ их колебательной структуры<sup>3</sup>. Впоследствии Гудлетт и Иннес [1797] при возбуждении спектра АЮ в полом катоде сфотографировали полосы ультрафиолетовой системы во втором и третьем порядках спектра. Благодаря использованию прибора с большой дисперсией и высоким разрешением авторам работы удалось показать, что полосы этой системы состоят из двух подполос, каждая из которых в свою очередь образована двумя интенсивными ветвями. Анализ колебательной и вращательной структуры полос привел к выводу, что нижнее состояние ультрафиолетовой системы является основным состоянием  $X^2\Sigma$ , а верхнее состояние — обращенным состоянием  $^2\Pi_i$  ( $A = -75,78 \text{ см}^{-1}$ ). Найденные Гудлеттом и Иннесом [1797] молекулярные постоянные АЮ в состоянии  $C^2\Pi$  приведены в табл. 222 и принимаются в настоящем Справочнике<sup>4</sup>.

**АН.** Основным электронным состоянием молекулы АН является состояние  $X^1\Sigma$ . Спектр молекулы АН исследовали многие авторы. Наиболее интенсивной системой в спектре АН является система, расположенная в области  $4000—5800 \text{ \AA}$  и обусловленная переходом  $A^1\Pi \rightleftharpoons X^1\Sigma$ . В спектре АН присутствуют также еще пять весьма слабых синглетных систем и система полос, связанная с переходом между триплетными состояниями. Результаты работ Хольста [2113, 2112], Хольста и Хульгина [2115], Хаусона [2140], Морикёфера [2952] и Эриксона, Хульгина и Бенгтссона [1492], опубликованных до 1950 г., суммированы в справочнике [649] и в монографии Герцберга [2020].

В 1954 г. Зеeman и Риттер [4376] вновь исследовали систему полос  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ . Спектр наблюдался при введении алюминия в графитовую трубку печи Кинга. Печь наполнялась чистым водородом, давление которого изменялось от 40 до 50 мм Hg. При достижении температуры  $2100^\circ \text{C}$  спектр фотографировался как в излучении, так и в поглощении во втором и третьем порядках 21-футовой вогнутой решетки. Найденные в результате анализа тонкой

<sup>1</sup> Найденные в работе Лагерквиста, Нилссона и Барроу [2530] молекулярные постоянные АЮ в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma$  приведены в примечаниях к табл. 222.

<sup>2</sup> В работах [3681 и 2530] эти постоянные получены для линий с большими значениями квантового числа  $K$ . Ниже приведены результаты измерений значений  $\gamma$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) по данным различных авторов:

|            | [3681] | [2530]            | [1797]            |
|------------|--------|-------------------|-------------------|
| $\gamma'$  | 0,030  | $0,021 \pm 0,005$ | $0,019 \pm 0,005$ |
| $\gamma''$ | 0,021  | $0,010 \pm 0,005$ | $0,008 \pm 0,006$ |

<sup>3</sup> Авторы работы [1145] нашли следующие постоянные АЮ в состоянии  $C^2\Pi$ :  $\nu_{00} = 33\,085$ ,  $\omega_0 = 845$  и  $\omega_0x_0 = 4 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>4</sup> Вращательные постоянные вычислены по результатам измерений тонкой структуры полос 4—2, 1—0, 0—0 и 0—1.

Принятые значения молекулярных постоянных  $Al_2$ ,  $AlO$ ,  $AlN$ ,  $AlF$ ,  $AlCl$  и  $AlN$ 

| Молекула | Состояние     | $T_e$                 | $\omega_e$           | $\omega_e x_e$      | $B_e$              | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^6$    | $r_e$             |
|----------|---------------|-----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|
|          |               | $cm^{-1}$             |                      |                     |                    |                       |                     |                   |
| $Al_2$   | $X^3\Sigma^a$ | 0                     | 520 <sup>b</sup>     | —                   | 0,22 <sup>b</sup>  | —                     | —                   | 2,40 <sup>b</sup> |
| $AlO$    | $X^2\Sigma^r$ | 0                     | 978,1                | 7,12                | 0,64148            | 0,575                 | 1,109               | 1,6176            |
|          | $B^2\Sigma^d$ | 20699,2               | 870,0                | 3,80                | 0,60417            | 0,453                 | 1,166               | 1,6668            |
|          | $C^2\Pi_z$    | 33174,6               | 728,4                | 7,5                 | 0,6027             | 0,36                  | —                   | —                 |
| $AlN$    | $X^1\Sigma$   | 0                     | 1682,563             | 29,090 <sup>e</sup> | 6,39066            | 18,581 <sup>ж</sup>   | 357,06 <sup>з</sup> | 1,64822           |
|          | $a^3\Pi$      | 20000 <sup>b</sup>    | 1688 <sup>и</sup>    | —                   | 6,704 <sup>к</sup> | —                     | 400                 | —                 |
|          | $A^1\Pi$      | 23470,33 <sup>л</sup> | 1082,76 <sup>м</sup> | —                   | 6,38688            | 73,229                | 370,1 <sup>н</sup>  | 1,64826           |
| $AlF$    | $X^1\Sigma$   | 0                     | 801,95               | 4,70                | 0,55228            | 0,483                 | 0,97                | 1,6547            |
|          | $a^3\Pi$      | 33000 <sup>b</sup>    | 827,8                | 3,93                | 0,550 <sup>к</sup> | —                     | —                   | —                 |
|          | $A^1\Pi$      | 43947,73              | 804,69               | 6,3525 <sup>o</sup> | 0,55660            | 0,556                 | 1,10                | 1,648             |
| $AlCl$   | $X^1\Sigma^+$ | 0                     | 481,30               | 1,95                | 0,242              | 0,2                   | 0,25 <sup>п</sup>   | 2,13              |
|          | $a^3\Pi$      | 24594                 | 524,35               | 2,175               | 0,250              | 0,2                   | —                   | 2,10              |
|          | $A^1\Pi$      | 38254,0               | 449,96               | 4,37 <sup>р</sup>   | 0,259              | 0,6                   | —                   | 2,07              |
|          | $b^3\Sigma$   | 43590                 | 350 <sup>в</sup>     | —                   | 0,226 <sup>к</sup> | —                     | —                   | —                 |
| $AlN$    | $X^3\Pi^c$    | 0                     | 1017 <sup>б</sup>    | —                   | 0,65 <sup>в</sup>  | —                     | —                   | 1,68 <sup>б</sup> |

<sup>a</sup> Принято по аналогии с  $B_2$ .

<sup>b</sup> Оценено по формуле Гуггенхеймера (I.41).

<sup>в</sup> Оценка.

<sup>г</sup> В работе Лагерквиста, Нилссона и Барроу [2530] рекомендуются следующие молекулярные постоянные для состояния  $X^2\Sigma$ :  $\omega_e'' = 979,23$ ,  $\omega_e'' x_e'' = 6,97$ ,  $B_v'' = 0,64136 - 0,00580 (v + 1/2)$ ,  $D_v'' = (1,08 \pm 0,02) (v + 1/2) \cdot 10^{-6} cm^{-1}$ ,  $r_e'' = 1,6178 \text{ Å}$  и для состояния  $B^2\Sigma$ :  $T_e = 20688,95$ ,  $\omega_e' = 870,05$ ,  $\omega_e' x_e' = 3,57$ ,  $B_v' = 0,60408 - 0,00447 (v + 1/2)$ ,  $D_e' = 1,10 \cdot 10^{-6} cm^{-1}$ ,  $r_e' = 1,6668 \text{ Å}$ .

<sup>д</sup> По аналогии с  $VO$  можно ожидать, что в схеме термов  $AlO$  существует состояние  $A^2\Pi$  с энергией возбуждения, меньшей, чем энергия состояния  $B^2\Sigma$  (оценка по соотношению Шифрина (I.34) дает  $T_e(A^2\Pi) \sim 17\,000 \pm 2000 cm^{-1}$ ).

<sup>e</sup>  $\omega_0 y_0 = 0,2389 cm^{-1}$ .

<sup>ж</sup>  $\alpha_2 = 0,00161 cm^{-1}$ .

<sup>з</sup> Приведено значение  $D_e$ ;  $\beta_1 = -0,0573 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_2 = 0,00282 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

<sup>и</sup> Приведено значение  $\omega_0$ , вычисленное по соотношению (I.36).

<sup>к</sup> Приведено значение  $B_0$ .

<sup>л</sup> Приведено значение  $v_{00}$ .

<sup>м</sup> Приведено значение  $\Delta G_{1/2}$ .

<sup>н</sup> Приведено значение  $D_e$ ;  $\beta_1 = 4,9957 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

<sup>o</sup>  $\omega_e y_e = 0,01779$ ,  $\omega_e z_e = 0,004845 cm^{-1}$ .

<sup>п</sup> Приведено значение  $D_0$ , рассчитанное по соотношению (I.36).

<sup>р</sup>  $\omega_e y_e = -0,216 cm^{-1}$ .

<sup>с</sup> Принято по аналогии с  $BN$ .

структуры полос 0—0, 0—1, 0—2, 0—3, 1—0, 1—1, 1—2, 1—3 и 1—4 вращательные постоянные  $AlN$  в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$  приведены в табл. 222 и принимаются в настоящем Справочнике. Колебательные постоянные  $AlN$  в основном состоянии и значение  $\Delta G_{1/2}$  для состояния  $A^1\Pi$ , найденные в работе [4376] по волновым числам начал полос (частота колебаний и постоянные ангармоничности в состоянии  $A^1\Pi$  не могли быть определены, поскольку наблюдались только полосы с  $v' = 0$  и 1), также приведены в табл. 222. Следует отметить, что постоянные в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , найденные Зеemanом и Риттером [4376] и принимаемые в настоящем Справочнике, точнее постоянных, полученных в старых работах и рекомендованных в справочнике [649] и в монографии [2020].

Приведенные в табл. 222 молекулярные постоянные  $AlN$  в состоянии  $a^3\Pi$  приняты по данным Хольста [2110], который исследовал систему полос, связанную с переходом  $^3\Sigma - ^3\Pi$ .

Спектр фотографировался во втором порядке решетки на приборе с дисперсией 0,94 Å/мм. Поскольку в спектре АИФ не наблюдались интеркомбинационные переходы, в табл. 222 приведено приближенное значение энергии возбуждения состояния  $a^3\Pi$ , предложенное Хольстом [2110] на основании грубой оценки; оно может содержать ошибку порядка  $\pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

Энергии возбуждения остальных известных электронных состояний молекулы АИФ превышают  $45\,000 \text{ см}^{-1}$ , и, поскольку молекулярные постоянные в этих состояниях весьма неточны, они не приводятся в табл. 222.

**АИФ.** Основным электронным состоянием АИФ является состояние  $1\Sigma^+$ . Спектр АИФ как в излучении, так и в поглощении исследовался неоднократно [3465, 3540, 3028, 3029, 3541, 3030, 3031, 661, 1354, 1355, 657, 3032]. Наиболее интенсивная система полос в спектре АИФ расположена в области 2360—2200 Å и обусловлена переходом  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ . Кроме этой системы, с молекулой АИФ связано большое число других синглетных систем, а также ряд систем, обусловленных переходами между триплетными состояниями. Интеркомбинационные переходы в спектре АИФ не наблюдались.

Первые полосы АИФ в спектре поглощения АИФ наблюдал Рочестер [3465]. По аналогии с АИС1 и АИВг он идентифицировал систему, расположенную в области 2360—2200 Å, с переходом  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  и получил уравнение, описывающее положения кантов  $Q$ -ветвей. Колебательные постоянные АИФ в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$ , найденные Рочестером [3465], рекомендуются в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Позднее Роулинсон и Барроу [3540] пришли к выводу, что значение  $\omega_e''x_e''$ , найденное Рочестером, слишком велико и, следовательно, проведенный им анализ колебательной структуры системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  неправилен. Этот вывод был сделан на основании сопоставления значений энергии диссоциации АИФ, найденных из термохимических измерений [1863] и вычисленных экстраполяцией колебательных уровней состояния  $X^1\Sigma$  АИФ по постоянным, полученным Рочестером, и в результате сравнения значений  $x_e\mu^{1/2}$  для галогенидов третьей группы<sup>1</sup>. Авторы [3540] вновь исследовали спектр АИФ, возбуждаемый в разрядной трубке, в полый катод которой вносилась смесь из А1 и АИФ<sub>3</sub>. Полосы системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  фотографировались на кварцевом спектрографе Хильгера, с дисперсией порядка 2 Å/мм в области 2200 Å. Хотя частоты кантов  $Q$ -ветвей совпали с данными Рочестера, заново выполненное отнесение полос позволило получить уравнение

$$\begin{aligned} \nu_Q = & 43947,6 + [803,95 (v' + 1/2) - 6,14 (v' + 1/2)^2 - 3,91 \cdot 10^{-3} (v' + 1/2)^4] - \\ & - [801,52 (v'' + 1/2) - 4,70 (v'' + 1/2)^2 + 0,010 (v' + 1/2)^3], \end{aligned}$$

которое описывает положения кантов  $Q$ -ветвей значительно лучше, чем постоянные, найденные Рочестером.

В 1953—1957 гг. в литературе появилось большое число работ Барроу с сотрудниками [3541, 661, 1354, 1355, 657] и работ Ноде и Хьюго [3029, 3028, 3030, 3031, 3032], посвященных изучению спектра АИФ. Значения колебательных постоянных АИФ в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , найденные в результате анализа систем полос, связанных с переходами, включающими эти состояния, очень мало отличаются от значений, рекомендуемых в работе [3540]. Наиболее точные колебательные постоянные в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , описывающие положения кантов  $Q$ -ветвей 40 полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  с  $v'' \leq 6$  и  $v' \leq 16$ , были получены Барроу, Джонсом и Смитом [657], которые исследовали систему  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  как в спектре испускания, так и в спектре поглощения. Среднее расхождение между волновыми числами кантов  $Q$ -ветвей, полученными из спектрограмм и рассчитанными по найденным колебательным постоянным, составляет примерно  $0,48 \text{ см}^{-1}$ .

Ноде и Хьюго выполнили [3032] тщательное исследование систем полос, связанных с переходами  $B^1\Sigma - X^1\Sigma$  и  $C^1\Sigma - X^1\Sigma$ , которые расположены в вакуумном ультрафиолете. Спектр, возбуждаемый в полый катод разрядной трубки, фотографировался на трехметровом вакуумном спектрографе с дисперсией 0,63 Å/мм. В системе  $B^1\Sigma - X^1\Sigma$  наблюдались

<sup>1</sup> Ваго и Барроу [4046] нашли, что значения  $x_e\mu^{1/2}$  должны быть приблизительно постоянными для аналогичных молекул. Действительно, для ВF, GaF, InF и TlF значения  $x_e\mu^{1/2}$  равны соответственно 0,021; 0,020; 0,019; 0,020. С постоянными, полученными Рочестером,  $x_e\mu^{1/2}$  для АИФ равно 0,033. По данным Роулинсона и Барроу [3540],  $x_e\mu^{1/2} = 0,020$ .

полосы с  $v' \leq 5$  и  $v'' \leq 6$ , в системе  $C^1\Sigma - X^1\Sigma$  — полосы с  $v' \leq 3$  и  $v'' \leq 5$ . Колебательные постоянные в основном состоянии  $X^1\Sigma$ , найденные в результате анализа обеих систем, равны  $\omega_e'' = 801,95$  и  $\omega_e'x_e'' = 4,70 \text{ см}^{-1}$ , т. е. практически совпадают с постоянными, полученными в работе [657]. В настоящем Справочнике принимаются колебательные постоянные AIF в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$ , рекомендуемые в работе Барроу, Джонса и Смита [657]. Эти постоянные приводятся в табл. 222.

Долгое время вращательные постоянные AIF в основном электронном состоянии оставались неизвестными, так как из-за перекрытия соседними полосами тонкая структура полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  не могла быть разрешена даже в седьмом и девятом порядках 21-футовой вогнутой решетки [3028], а другие системы, связанные с переходами в состоянии  $X^1\Sigma$ , расположены в вакуумном ультрафиолете. Только в 1956 г. Барроу, Джонс и Смит [657] на основании измерений расстояний между кантами  $P$ - и  $Q$ -ветвей и между кантами  $R$ - и  $Q$ -ветвей 24 полос системы  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , а также значений вращательных постоянных в состоянии  $A^1\Pi$ , полученных Ноде и Хьюго [3028, 3030], нашли по уравнению  $\Delta v = -\frac{(B' - B'')^2}{4(B' - B'')}$  значения  $B_v$  в состоянии  $X^1\Sigma$  для  $v'' \leq 6$  и вычислили величины  $B_e$ ,  $\alpha_1$  и  $r_e$ , равные соответственно 0,5528; 0,00488  $\text{см}^{-1}$  и 1,654  $\text{Å}$ .

В 1957 г. Ноде и Хьюго [3032], применив для регистрации спектра AIF трехметровый вакуумный спектрограф, получили в четвертом порядке решетки полосы 0—0, 0—1, 0—2 и 1—3 системы  $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma$  и полосы 0—0, 1—3 и 1—4 системы  $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  с разрешенной тонкой структурой. Воспользовавшись значениями вращательных постоянных на различных колебательных уровнях в состояниях  $B^1\Sigma$  и  $C^1\Sigma$ , найденными из анализа систем  $C^1\Sigma - A^1\Pi$  и  $F^1\Pi - B^1\Sigma$  [3028], авторы работы [3030] получили вращательные постоянные в состоянии  $X^1\Sigma$  молекулы AIF, которые практически совпадают с вычисленными в работе [657]. Эти постоянные принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 222. Вращательные постоянные AIF в состоянии  $A^1\Pi$ , приведенные в табл. 222, были получены Ноде и Хьюго [3028] в результате анализа тонкой структуры 11 полос системы  $C^1\Sigma - A^1\Pi$ , расположенной в инфракрасной области спектра.

В настоящее время у молекулы AIF, помимо нижнего возбужденного состояния  $A^1\Pi$ , известно большое число других возбужденных синглетных состояний ( $B^1\Sigma$ ,  $C^1\Sigma$ ,  $D^1\Delta$ ,  $F^1\Pi$ ,  $G^1\Sigma$ ), с которыми связаны различные системы, наблюдавшиеся в спектре испускания и поглощения AIF. Поскольку, однако, энергии возбуждения этих состояний превышают 50 000  $\text{см}^{-1}$ , они не приведены в табл. 222.

Кроме синглетных систем, в спектре AIF наблюдались также системы полос, обусловленные переходами между триплетными состояниями. Впервые анализ колебательной структуры триплетной системы AIF выполнили Барроу и Роулинсон [3540]. Позднее Додсворт и Барроу [1354, 1355] провели анализ еще двух систем, связанных с переходами из состояний  $^3\Sigma$  на общее нижнее состояние  $^3\Pi$ . Поскольку, однако, интеркомбинационные переходы в спектре AIF не наблюдались, абсолютные значения энергий возбуждения триплетных состояний неизвестны. Додсворт и Барроу [1355] на основании аналогии между состояниями  $^3\Pi$  в молекулах BF, AIF, GaF и InF пришли к выводу, что эти состояния связаны с одинаковыми электронными конфигурациями и что продукты диссоциации в этих состояниях должны быть идентичны. Сравнивая энергии диссоциации GaF и InF в состояниях  $a^3\Pi$  с энергиями диссоциации этих соединений в основных состояниях  $X^1\Sigma$  и предполагая, что соответствующее соотношение справедливо и в случае AIF, авторы работы [1355] оценили энергию возбуждения состояния  $a^3\Pi$  равной примерно 33 000  $\text{см}^{-1}$ . Оценка по соотношению (I.31) дает  $T_e(a^3\Pi) = 32\,500 \pm 3000 \text{ см}^{-1}$ . В настоящем Справочнике принимается  $T_e(a^3\Pi) = 33\,000 \pm 3000 \text{ см}^{-1}$ . В табл. 222 приведены колебательные постоянные в состоянии  $a^3\Pi$ , найденные в работе [1355]. По аналогии с фторидами Ga и In принято, что состояние  $^3\Pi$  молекулы AIF является нормальным состоянием.

**AICl.** Основным электронным состоянием AICl является состояние  $X^1\Sigma^+$ . Спектр молекулы AICl исследовался как в излучении [2247, 805, 2740, 2113, 2111, 2904, 3607, 3408, 2114] так и в поглощении [2905].

Наиболее интенсивные полосы AICl, расположенные между  $\lambda\lambda$  2810 и 2550  $\text{Å}$  и обусловленные электронным переходом  $A^1\Pi - X^1\Sigma$ , были изучены Бадури и Фаулером [805], Махант

[2740] и Хольстом [2113, 2111, 2114] в спектре излучения и Мишером [2905] — в спектре поглощения. В работе [805] спектр  $\text{AlCl}$  возбуждался в разряде в парах  $\text{AlCl}_3$  в присутствии гелия и фотографировался на спектрографе с дисперсией  $2,85 \text{ \AA/мм}$  в области  $2550$  и  $4,0 \text{ \AA/мм}$  при  $2800 \text{ \AA}$ . Анализ большого числа полос, образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, 3$  и  $4$  с  $v' \leq 9$  и  $v'' \leq 13$ , позволил Бадури и Фаулеру [805] найти колебательные постоянные  $\text{AlCl}$  в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$ , которые приведены в табл. 222 и принимаются в настоящем Справочнике. Колебательные постоянные в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$ , найденные Бадури и Фаулером [805], рекомендуются также в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Близкие значения соответствующих постоянных были получены Маханти [2740] и Хольстом [2111]. Применение спектрографа с дисперсией  $0,96 \text{ \AA/мм}$  позволило Хольсту [2113] разрешить вращательную структуру шести полос  $9-11, 9-12, 9-13$  и  $10-14, 10-15, 10-16$  и найти значения вращательных постоянных для высоких колебательных уровней в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$ . Приведенные в табл. 222 вращательные постоянные  $\text{AlCl}$  в этих состояниях были найдены в диссертационной работе Хольста [2114], обобщающей его предыдущие исследования. Поскольку авторы Справочника не смогли ознакомиться с этой диссертацией, в Справочнике принимаются постоянные из этой работы, приведенные в справочных таблицах [649, 2020].

Исследуя спектр неконденсированного разряда через пары  $\text{AlCl}_3$  в атмосфере гелия, Шарма [3607] обнаружил две новые системы полос  $\text{AlCl}$ , расположенные соответственно в областях  $\lambda\lambda 4154-3970$  и  $\lambda\lambda 5612-5265 \text{ \AA}$ . Анализ структуры полос, снятых в первом порядке 21-футовой вогнутой решетки, показал, что первая группа связана с интеркомбинационным переходом  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ , а полосы в зеленой области спектра обусловлены переходом между триплетными состояниями  $b^3\Sigma - a^3\Pi$ . В системе  $a^3\Pi - X^1\Sigma$  было проанализировано 12 полос, образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1$  с  $v', v'' \leq 4$ . При анализе использовались значения постоянных  $\text{AlCl}$  в основном состоянии, найденные Бадури и Фаулером [805] и Хольстом [2114]. В триплетной системе  $b^3\Sigma - a^3\Pi$  удалось получить лишь полосы  $0-0, 0-1$  и  $0-2$ . Переходы с уровня  $v' = 1$  не наблюдались. Полученные в работе [3607] данные не позволили провести детальный анализ тонкой структуры полос, так как разрешенными оказались лишь ветви на длинноволновом конце каждой полосы. Найденные Шарма молекулярные постоянные  $\text{AlCl}$  в триплетных состояниях  $a^3\Pi$  и  $b^3\Sigma$  принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 222.

В дальнейшем Редди и Рао [3408], исследуя эмиссионный спектр  $\text{AlCl}$ , обнаружили в области  $\lambda\lambda 2075-1820 \text{ \AA}$  большое число полос, принадлежащих шести различным системам. Пять из них имеют общее нижнее состояние, которое является основным состоянием молекулы  $\text{AlCl}$ . Приближенный анализ позволил оценить энергии возбуждения и частоты колебаний верхних состояний. Поскольку энергии возбуждения этих состояний превышают  $50\,000 \text{ см}^{-1}$ , они не приводятся в табл. 222.

**AlN.** Спектр и структура молекулы  $\text{AlN}$  экспериментально не исследовались. Поэтому молекулярные постоянные  $\text{AlN}$ , рекомендуемые в настоящем Справочнике, получены в результате приближенных оценок. Межатомное расстояние в молекуле  $\text{AlN}$  было оценено на основании сопоставления межатомных расстояний в двухатомных молекулах окислов и нитридов ряда элементов. Подобное сопоставление показало, что межатомное расстояние в молекуле нитрида данного элемента ( $r_{\text{X-N}}$ ) на  $0,04-0,07 \text{ \AA}$  больше, чем межатомное расстояние  $r_{\text{X-O}}$  в молекуле соответствующего окисла. Так как  $r_{\text{Al-O}} = 1,62 \text{ \AA}$ , в настоящем Справочнике принимается, что  $r_{\text{Al-N}} = 1,68 \pm 0,08 \text{ \AA}$  (соответствующее значение  $B_e$  равно  $0,65 \pm 0,06 \text{ см}^{-1}$ ). На основании оцененного таким образом значения  $r_{\text{Al-N}}$  по формуле (I.41) была рассчитана частота нормального колебания  $\omega_e = 1070 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ . По аналогии с молекулой  $\text{BN}$  принято, что основное электронное состояние  $\text{AlN}$  является состоянием типа  $^3\Pi$ . Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{AlN}$  приведены в табл. 222.

**Al<sub>2</sub>O.** Существование молекулы  $\text{Al}_2\text{O}$  доказано масс-спектрометрическими исследованиями [1164а, 1405]. Однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения об исследованиях структуры и спектров молекулы  $\text{Al}_2\text{O}$ . На основании общих представлений о направленности химических связей в настоящем Справочнике принимается, что молекула  $\text{Al}_2\text{O}$  имеет нелинейную симметричную структуру (точечная группа  $C_{2v}$ ). Достаточная обоснованная оценка молекулярных постоянных  $\text{Al}_2\text{O}$  затруднена из-за отсутствия каких-либо данных о характере связи  $\text{Al-O}$  в этой молекуле. Принимая для  $\text{Al}_2\text{O}$  нелинейную симметричную структуру,

можно предполагать, что связи Al—O в такой молекуле должны быть одинарными, а угол между связями должен иметь величину порядка  $105^\circ$ . На основании сравнения величин межатомных расстояний и силовых постоянных связей в молекулах AlO, BO и в таких многоатомных кислородных соединениях бора, где имеется одинарная связь B—O, длина связи Al—O и силовая постоянная связи  $f_{Al-O}$  были приняты равными  $1,78 \text{ \AA}$  и  $2,8 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  соответственно <sup>1</sup>.

Таблица 223

Принятые значения молекулярных постоянных Al<sub>2</sub>O, AlF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>

| Молекула          | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $I_A I_B I_C$                                       | $\sigma$ |
|-------------------|------------------|---------|---------|---------|---|----------|
|                   | см <sup>-1</sup> |         |         |         | 10 <sup>-17</sup> (г·см <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> |          |
| Al <sub>2</sub> O | 650              | 270     | 700     | —       | 870   | 2        |
| AlF <sub>2</sub>  | 780              | 240     | 870     | —       | 375   | 2        |
| AlF <sub>3</sub>  | 700              | 330     | 950 (2) | 300 (2) | 3974  | 6        |
| AlCl <sub>2</sub> | 470              | 130     | 540     | —       | 7060  | 2        |
| AlCl <sub>3</sub> | 350              | 215     | 610 (2) | 130 (2) | 1286 · 10 <sup>3</sup>                              | 6        |

В табл. 223 приведены значения основных частот и произведения главных моментов инерции Al<sub>2</sub>O, вычисленные по уравнениям (П4.30) и (П3.17) и приведенным выше постоянным. Значение постоянной  $f_\alpha/d^2$ , необходимое для расчета основных частот по уравнениям (П4.30), было оценено на основании сравнения величины этой постоянной в других молекулах типа Х<sub>2</sub>O и принято равным  $0,4 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Следует отметить, что принятые структурные параметры Al<sub>2</sub>O находятся в удовлетворительном согласии с результатами предварительного исследования строения молекулы Ga<sub>2</sub>O, выполненного методом дифракции электронов Акишиным и др. [4a]. Согласно результатам этой работы, Ga<sub>2</sub>O имеет нелинейную симметричную структуру (точечная группа C<sub>2v</sub>) со следующими структурными параметрами:  $r_{Ga-O} = 1,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\angle GaOGa = 145^\circ$ . Последнее значение определено с невысокой точностью и нуждается в дальнейшем уточнении, что же касается значения  $r_{Ga-O}$ , то оно, по-видимому, подтверждает одинарный характер этой связи. В то же время масс-спектрометрические исследования испарения окислов алюминия (см. стр. 775) привели к выводу, что энергия атомизации этой молекулы вдвое превышает энергию диссоциации AlO. Авторы работы [1405a] высказали предположение, что это может быть обусловлено взаимодействием атомов алюминия; другим объяснением может быть предположение о двойном характере связи Al—O в Al<sub>2</sub>O, что должно привести к одновременно увеличению угла между связями. Однако оба эти предположения настолько противоречат обычным представлениям о характере связей атома кислорода, что не учитываются при оценке постоянных Al<sub>2</sub>O<sup>2</sup>. Погрешность основных частот Al<sub>2</sub>O, приведенных в табл. 223, может быть оценена в 15—20% от их величины, а принятых значений  $r_{Al-O}$  и  $\angle AlOAl$  — в  $\pm 0,05 \text{ \AA}$  и  $\pm 10^\circ$  соответственно.

Оценка молекулярных постоянных Al<sub>2</sub>O проводилась в работах Дроварта, Де-Мария, Бернса и Инграма [1405a] и Кука, Филлера и др. [1164a]. В обеих работах было принято, что молекула Al<sub>2</sub>O имеет нелинейную симметричную структуру. Дроварт и др. оценили угол AlOAl в  $110^\circ$ , и приняв, что силовая постоянная связи Al—O и длина этой связи равны соответствующим величинам в молекуле AlO, а отношение  $\frac{f_\alpha/d^2}{f_d}$  в Al<sub>2</sub>O равно 0,094

<sup>1</sup> Поскольку в молекуле AlO связь двойная, принято, что в Al<sub>2</sub>O длина связи на  $0,16 \text{ \AA}$  больше, чем в AlO, а силовая постоянная связи равна  $0,5 k_e$  (AlO).

<sup>2</sup> Высокая энергия атомизации Al<sub>2</sub>O может быть объяснена в рамках обычных представлений о направленности валентностей атомов Al и O, если предположить, что эта молекула имеет, как N<sub>2</sub>O, линейную несимметричную структуру Al=Al=O. Такое предположение как-будто находит подтверждение в том, что в масс-спектрах системы Al—O наблюдаются ионы Al<sub>2</sub><sup>+</sup>, образование которых авторы [1405a] объяснили за счет диссоциации Al<sub>2</sub>O.

(среднее для ряда молекул типа  $X_2O$ ), нашли по уравнениям (П4.30):  $\nu_1 = 1079$ ,  $\nu_2 = 351$  и  $\nu_3 = 921 \text{ см}^{-1}$ . В работе [1164a] значения основных частот  $Al_2O$  были приняты равными  $\nu_1 = 1580$ ,  $\nu_2 = 500$  и  $\nu_3 = 970 \text{ см}^{-1}$  (в работе не указана методика их оценки).

$AlF_2$  и  $AlCl_2$ . В литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о молекулярных постоянных  $AlF_2$  и  $AlCl_2$ . Приближенная оценка основных частот и структурных параметров этих радикалов была выполнена Хеймгартнером [1983] ( $AlCl_2$ ) и Татевским, Вейц и Гурвичем [51] ( $AlF_2$  и  $AlCl_2$ ). Значения основных частот  $AlCl_2$ , найденные Хеймгартнером [1983]  $\nu_1 = 900$ ,  $\nu_2 = 550$  и  $\nu_3 = 1100 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, неверны, так как получены при помощи оценки на основании сравнения частот  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $Cl_2O$  и  $ClO_2$ . Силовая постоянная связи  $Al - Cl$  в  $AlCl_2$ , соответствующая найденным Хеймгартнером частотам, равна  $8,5 \cdot 10^6 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , т. е. в четыре раза превышает силовую постоянную в  $AlCl$ , что маловероятно.

Татевский, Вейц и Гурвич [51] при оценке постоянных трехатомных галоидных соединений алюминия исходили из предположения о том, что  $AlF_2$  и  $AlCl_2$ , так же как  $BF_2$  и  $BCl_2$ , имеют нелинейную симметричную структуру и принадлежат к точечной группе симметрии  $C_{2v}^1$ . Предполагая, что связи в этих молекулах осуществляются двумя  $p$ -электронами атома алюминия, авторы работы [51] приняли угол  $XAlX$  равным  $110 \pm 10^\circ$  и межатомное расстояние  $r_{Al-F}$  равным  $1,65 \pm 0,03 \text{ \AA}$  (как в молекуле  $AlF$ ), а  $r_{Al-Cl} = 2,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$  (как в  $AlCl$ ). На основании оцененных таким образом значений геометрических параметров рассчитывались произведения моментов инерции  $AlF_2$  и  $AlCl_2$ , приведенные в табл. 223.

Основные частоты молекул  $AlF_2$  и  $AlCl_2$  вычислялись в работе [51] по уравнениям поля валентных сил без учета постоянных взаимодействия связей и угла и с учетом взаимодействия соседних связей [уравнения (П4.30) и (П4.29)]. Расчеты выполнялись на основании двух наборов силовых постоянных: 1) силовые постоянные молекул  $AlX_2$  равны силовым постоянным молекул  $AlX_3$  (соответственно, для  $AlF_2$  в  $10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ :  $f_d = 5,0$ ,  $f_{dd} = 0,5$ ,  $f_\alpha/d^2 = 0,2$  и для  $AlCl_2$ :  $f_d = 2,5$ ,  $f_{dd} = 0,25$ ,  $f_\alpha/d^2 = 0,1$ ) и 2) силовые постоянные связей  $Al - X$  равны силовым постоянным в соответствующих двухатомных молекулах  $AlX$ , а деформационные постоянные и постоянные взаимодействия связей удовлетворяют соотношениям  $\frac{f}{f_d}(AlX_2) = \frac{f}{f_d}(AlX_3)$  ( $AlF_2$ :  $f_d = 4,22$ ,  $f_{dd} = 0,4$ ,  $f_\alpha/d^2 = 0,17$  и  $AlCl_2$ :  $f_d = 2,09$ ,  $f_{dd} = 0,21$ ,  $f_\alpha/d^2 = 0,08$ ). Вычисленные таким образом основные частоты  $AlF_2$  и  $AlCl_2$  принимались в первом издании Справочника. Однако расчет частот в работе [51] выполнялся по неверным значениям силовых постоянных  $AlF_3$  и  $AlCl_3$ , полученным в работе Степанова [393] (см. ниже).

Основные частоты  $AlF_2$  и  $AlCl_2$ , принимаемые в настоящем издании Справочника и приводимые в табл. 223, вычислены таким же путем, как и в работе [51], но с силовыми постоянными  $AlF_3$  и  $AlCl_3$ , рассчитанными по частотам этих молекул, приведенным в табл. 223.

Поскольку расхождения между рассчитанными различными способами значениями частот составляют 5—10%, можно полагать, что возможные ошибки в рекомендуемых частотах имеют такую же величину.

Так как в молекулах  $AlF_2$  и  $AlCl_2$  имеются электроны с неспаренными спинами, их основные состояния должны быть дублетными.

$AlF_3$ . Электронографическое исследование строения молекулы  $AlF_3$ , проведенное Акишиным, Рамбиди и Засориным [66], показало, что молекула  $AlF_3$  имеет плоскую симметричную структуру с межатомными расстояниями  $r_{Al-F} = 1,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и относится к классу симметрии  $D_{3h}$ . Значение произведения моментов инерции  $AlF_3$ , рассчитанное для этого значения межатомного расстояния, приведено в табл. 223.

Спектр молекулы  $AlF_3$  экспериментально не изучался. Поэтому частоты колебаний, необходимые для проведения расчета термодинамических функций  $AlF_3$ , могут быть найдены лишь в результате приближенной оценки. Значения основных частот  $AlF_3$ , которые принимались в первом издании Справочника, были вычислены Степановым [393] по силовым постоянным  $AlCl_3$ , оцененным на основании сравнения силовых постоянных  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$  и  $AlCl_3$ . Однако результаты работ Хейзе и Виланда [1984] и Клемперера [2440] показывают,

<sup>1</sup> Согласно правилу Уолша [4139], рассматриваемые молекулы должны быть нелинейными, так как имеют 17 валентных электронов.

что Степанов [393] использовал для расчета силовых постоянных  $\text{AlCl}_3$  неверные значения основных частот  $\text{AlCl}_3$  и, следовательно, неправильно оценил силовые постоянные и частоты  $\text{AlF}_3$ . В настоящем издании Справочника для оценки силовых постоянных  $\text{AlF}_3$  и последующего расчета частот  $\text{AlF}_3$  силовые постоянные  $\text{AlCl}_3$  были вновь рассчитаны по значениям частот, предложенным Хейзе и Виландом (см. ниже). Расчет проводился двумя способами: по уравнениям поля валентных сил наиболее простого вида (П4.41) с постоянными взаимодействия равными нулю и по уравнениям (П4.40) с учетом взаимодействия связей. В предположении, что замена хлора фтором в молекулах с центральным атомом бора эквивалентна аналогичной замене в молекулах с центральным атомом алюминия, сравнение силовых постоянных  $\text{AlCl}_3$  с постоянными  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  позволило оценить постоянные  $\text{AlF}_3$ <sup>1</sup> и рассчитать основные частоты, значения которых приводятся в табл. 223. Найденные таким образом значения частот  $\text{AlF}_3$  весьма приближены, возможная погрешность в них составляет 10—20%.

$\text{AlCl}_3$ . Долгое время в литературе отсутствовали какие-либо экспериментальные данные о спектре и структуре молекулы  $\text{AlCl}_3$ , поскольку в парах хлористый алюминий присутствует главным образом в виде молекул  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Спектр и структура  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  изучались неоднократно (см. [3171, 966, 1686, 1959, 1681]). В первом издании Справочника частоты и геометрические параметры  $\text{AlCl}_3$  вычислялись на основании приближенных оценок. При этом предполагалось, что по аналогии с хорошо изученными молекулами  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{VBg}_3$  молекула  $\text{AlCl}_3$  имеет плоскую симметричную структуру и относится к точечной группе симметрии  $D_{3h}$ . Межатомное расстояние  $r_{\text{Al}-\text{Cl}}$  принималось равным межатомному расстоянию в молекуле  $\text{AlCl}$  ( $r_{\text{Al}-\text{Cl}} = 2,13 \text{ \AA}$ ). Для основных частот  $\text{AlCl}_3$  рекомендовались значения, оцененные Хейзе и Виландом [1984] на основании частот молекулы  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ :  $\nu_1 = 350$ ,  $\nu_2 = 215$ ,  $\nu_3(2) = 615$  и  $\nu_4(2) = 130 \text{ см}^{-1}$ .

В 1956 г. Клемпереру [2440] впервые удалось получить инфракрасный спектр  $\text{AlCl}_3$ . Спектр изучался в области от 1200 до  $325 \text{ см}^{-1}$ . В спектре испускания<sup>2</sup>, исследуемом при пропускании паров хлорида алюминия через кювету, нагреваемую нихромовой печью до температуры  $900^\circ\text{C}$ , наблюдалась только одна полоса при  $610 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку при такой температуре пары хлорида алюминия почти полностью состоят из молекул мономера  $\text{AlCl}_3$ , Клемперер отнес наблюдаемую полосу к валентному колебанию связи  $\text{Al}-\text{Cl}$  молекулы  $\text{AlCl}_3$ . Подобная интерпретация, по мнению автора работы [2440], полностью согласуется с предположением о плоской симметричной структуре молекулы  $\text{AlCl}_3$ , так как молекула, относящаяся к классу симметрии  $D_{3h}$ , должна иметь три частоты, активные в инфракрасном спектре: две из них, связанные с изменением углов между связями, должны лежать в области больших длин волн, чем та область, которая исследовалась в работе [2440], а третья, обусловленная антисимметричным валентным колебанием связей  $\text{Al}-\text{Cl}$ , должна иметь частоту порядка  $600 \text{ см}^{-1}$ , т. е. близкую к наблюдаемой в спектре. Можно отметить, что найденные экспериментально значения частот антисимметричных колебаний связи  $\text{Al}-\text{Cl}$  в димере ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) и мономере ( $\text{AlCl}_3$ )—соответственно  $625$  и  $610 \text{ см}^{-1}$ —близки к значению, оцененному для этой частоты Хейзе и Виландом ( $615 \text{ см}^{-1}$ ); это служит некоторым подтверждением правильности оценки частот  $\text{AlCl}_3$ , выполненной Хейзе и Виландом [1984]. Она подтверждается также следующими соображениями. Если по аналогии с  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{VBg}_3$  предположить, что в молекуле  $\text{AlCl}_3$  силовая постоянная плоских деформационных колебаний  $f_\alpha/d^2$  составляет  $1/25$  величины силовой постоянной связи  $\text{Al}-\text{Cl}$  ( $f_d$ ), то найденному Клемперером значению частоты антисимметричного валентного колебания  $\nu_3 = 610 \text{ см}^{-1}$  соответствует при расчете по уравнениям (П4.41) значение  $f_d = 2,5 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Последнее значение позволяет вычислить<sup>3</sup> частоты  $\nu_1 = 345$  и  $\nu_4 = 150 \text{ см}^{-1}$ . Предположение о том, что отношение силовой постоянной неплоских деформационных колебаний к постоянной  $f_d$  в молекуле  $\text{AlCl}_3$  приблизительно равно такому отношению в молекулах галогенидов бора, приводит к значениям  $f_\Delta/d^2 = 0,24 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 235 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение показывает, что найденные таким образом

<sup>1</sup>  $f_d = 5 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,5 \cdot 10^5$ ,  $f_\alpha/d^2 = 0,2 \cdot 10^5$  и  $f_\Delta/d^2 = 0,48 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Интенсивность соответствующей полосы в спектре поглощения значительно ниже, чем в спектре испускания.

<sup>3</sup> Значения  $f_d$  и соответственно  $\nu_1$  и  $\nu_4$  незначительно зависят от принимаемого значения деформационной постоянной  $f_\alpha/d^2$ .

значения частот  $\text{AlCl}_3$  практически совпадают с частотами, оцененными Хейзе и Виландом. Поэтому в настоящем Справочнике принимаются значения частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$ , рекомендуемые в работе [1984]. Частота антисимметричного дважды вырожденного колебания  $\nu_3$  принимается равной  $610 \text{ см}^{-1}$  в соответствии с результатами исследования инфракрасного спектра [2440]<sup>1</sup>. Погрешности в значениях  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$ , очевидно, не превышают 15%. Погрешность в значении  $\nu_3$  составляет  $10\text{—}20 \text{ см}^{-1}$ .

Межатомное расстояние  $r_{\text{Al—Cl}}$  в молекуле  $\text{AlCl}_3$ , так же как и в первом издании Справочника, принято равным межатомному расстоянию в молекуле  $\text{AlCl}$ :  $r_{\text{Al—Cl}} = 2,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$ <sup>2</sup>. Рассчитанное для этого значения  $r_{\text{Al—Cl}}$  и угла  $\text{ClAlCl}$ , равного  $120^\circ$ , произведение моментов инерции молекулы  $\text{AlCl}_3$  приведено в табл. 223.

## § 96. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции алюминия и его соединений, рассматриваемых в настоящем Справочнике, в состоянии идеального газа были вычислены для температур от  $293,15$  до  $6000^\circ \text{ K}$  и приведены в табл. 288—292, 294—296, 298—300, 302 и 304 II тома. Расчеты были выполнены по постоянным, принятым в предыдущем разделе.

**Al.** Термодинамические функции одноатомного алюминия, приведенные в табл. 288 (II), были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Значения поступательных составляющих термодинамических функций газообразного одноатомного алюминия вычислялись по формулам (II.8) и (II.9) с  $A_\Phi = 2,5388$  и  $A_S = 7,5070 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , электронных составляющих — по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании уровней энергии, приведенных в табл. 220. Для упрощения расчета при всех температурах в статистической сумме учитывались все электронные состояния с  $n \leq 11$ .

При  $T \leq 5000^\circ \text{ K}$  погрешности вычисленных значений термодинамических функций одноатомного алюминия определяются практически только неточностью принятых значений физических постоянных и не превышают  $0,005 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . При более высоких температурах становятся существенными ошибки из-за включения в статистическую сумму и ее производные лишних состояний с  $n_{\text{max}} \leq n \leq 11$ , где  $n_{\text{max}}$  вычислено по уравнению (II. 18), а также из-за приближенных оценок энергий возбуждения ряда уровней. Тем не менее общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_T^*$  одноатомного алюминия во всем интервале температур не превышает  $0,01 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

Термодинамические функции одноатомного алюминия вычислялись ранее в ряде работ (см. [2355, 1984, 2142, 2334, 2462]). Среди них необходимо отметить расчеты Кольского и др. [2462] (для  $T \leq 8000^\circ \text{ K}$ ) и Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] (для  $T \leq 6000^\circ \text{ K}$ ). При низких температурах результаты всех расчетов хорошо согласуются между собой, за исключением данных Хейзе и Виланда [1984], в работе которых, по-видимому, допущена ошибка. Расхождения между данными табл. 288 (II) и работы [2462] при  $T \leq 6000^\circ \text{ K}$  имеют величины порядка  $0,01 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ; они обусловлены главным образом тем, что в последней работе при вычислении электронных составляющих учитывался ряд уровней с  $n > 11$ . При температурах выше  $6000^\circ \text{ K}$  расхождения должны проходить через нуль и вновь возрастать, благодаря тому что Кольский и др. не приняли во внимание уровни с  $n \leq 11$ , не наблюдавшиеся экспериментально в спектре атома Al. В книге Сталла и Зинке [3894] приведены значения термодинамических функций одноатомного алюминия, вычисленные в работе [2142].

<sup>1</sup> Следует отметить, что частоты плоских колебаний  $\text{AlCl}_3$ , принимаемые в работах Степанова [393] и Венкатесварлу и Сундарамы [4086] на основании исследований спектра комбинационного рассеяния жидкого треххлористого алюминия ( $541, 348$  и  $808 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, ошибочны. Они не согласуются со значением частоты антисимметричного колебания, найденным Клемперером, а силовые постоянные  $\text{AlCl}_3$ , вычисленные Венкатесварлу и Сундарамом по этим частотам, имеют неразумные значения; так, силовая постоянная связи  $\text{Al—Cl}$  оказывается равной  $5,1 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , что более чем в два раза превосходит значение силовой постоянной связи молекулы  $\text{AlCl}$  ( $k_e = 2,09 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

<sup>2</sup> Определенной закономерности в изменении межатомного расстояния при переходе от двухатомных галогенидов бора и алюминия ( $\text{XY}$ ) к четырехатомным молекулам ( $\text{XY}_3$ ) не наблюдается. Сравнение соответствующих значений межатомных расстояний  $r_{\text{X—Y}}$  в молекулах  $\text{BF—BF}_3$ ,  $\text{BCl—BCl}_3$  и  $\text{AlF—AlF}_3$  показывает, что расхождения между ними не превышают  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Расхождения между значениями термодинамических функций Al, приведенными в первом издании Справочника и табл. 288 (II), достигают 0,006 и 0,047 кал/г-атом·град в  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$ ; они обусловлены тем, что в настоящем издании была применена более точная методика вычисления электронных составляющих.

$Al^+$ . Значения поступательных составляющих термодинамических функций одноатомного ионизованного алюминия вычислялись по уравнениям (II.8) и (II.9) с  $A_\Phi$  и  $A_S$ , приведенными выше для одноатомного алюминия; электронные составляющие, вклад которых в значения  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  при температурах до 6000° пренебрежимо мал, в расчете не учитывались. Общая погрешность вычисленных значений функций  $Al^+$  во всем интервале температур не превышает 0,01 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$  и 0,02 кал/г-атом·град в значениях  $S_T^\circ$ .

Термодинамические функции однократно ионизованного алюминия недавно были вычислены в работе Грина, Полада и Маргрейва [1851a] ( $T \leq 50000^\circ K$ ). Расчет был выполнен с учетом всех электронных состояний  $Al^+$ , приведенных в сводке Мур [2941]. Расхождения результатов этого расчета с данными Справочника не превышают 0,02 кал/г-атом·град.

$Al_2$ ,  $AlN$ . Термодинамические функции газообразных двухатомного алюминия и нитрида алюминия, приведенные в табл. 290 (II) и 304 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор на основании постоянных, оцененных в предыдущем разделе. Поскольку постоянные ангармоничности колебаний, центрального растяжения, колебательно-вращательного и спин-орбитального взаимодействий для обеих молекул неизвестны, величины  $\ln \Sigma$ ,  $\ln \Delta$  и их производные в уравнениях (II.161) и (II.162) были приняты равными нулю. В табл. 224 приведены значе-

Таблица 224

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $Al_2$ ,  $AlO$ ,  $AlN$ ,  $AlF$ ,  $AlCl$  и  $AlN$

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|-----------|-----------|--------------------|----------------------------|----------|---------|
|          | град     |                |           |           | град <sup>-1</sup> |                            |          |         |
| $Al_2$   | 820,11   | —              | —         | —         | —                  | —                          | 7,6971   | 14,6526 |
| $AlO$    | 1407,1   | 7,2787         | 0,9003    | 0,83      | 1,08858            | 3,78                       | 5,4732   | 12,4287 |
| $AlN$    | 2420,4   | 17,289         | 2,9446    | 9,54      | 0,110383           | 12,4 <sup>a</sup>          | -1,7314  | 5,2231  |
| $AlF$    | 1153,8   | 5,8607         | 0,8784    | 0,77      | 1,26400            | 4,45                       | 4,5935   | 11,5490 |
| $AlCl$   | 692,35   | 4,0515         | 0,8297    | 0,71      | 2,88450            | 5,86                       | 7,1453   | 14,1008 |
| $AlN$    | 1539,5   | —              | —         | —         | —                  | —                          | 7,4852   | 14,4407 |

$$^a \frac{f_0 \cdot 10^{10}}{T^2} = 1,65.$$

ния постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в этих уравнениях, а также значения величины  $\theta$  для интерполяции по таблицам гармонического осциллятора. В связи с тем, что по аналогии с  $V_2$  и  $BN$  в § 95 было принято, что молекулы  $Al_2$  и  $AlN$  имеют основные состояния  $^3\Sigma$  и  $^3\Pi$ , в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ , приведенные в табл. 224, включены слагаемые  $R \ln 3$  (для  $Al_2$ ) и  $R \ln 6$  (для  $AlN$ ).

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций  $Al_2$  и  $AlN$  связаны с отсутствием экспериментальных данных о постоянных молекул обоих газов и применением в связи с этим приближенной методики расчета. Эти погрешности имеют величины порядка 0,3; 0,8 и 1,2 кал/моль·град для  $Al_2$  и 1,5—2 кал/моль·град для  $AlN$  в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . Большие погрешности термодинамических функций нитрида алюминия при низких температурах обусловлены невозможностью учета расщепления вращательных уровней состояния  $X^3\Pi$  молекулы  $AlN$  из-за отсутствия данных о постоянной спин-орбитальной связи.

Термодинамические функции  $Al_2$  и  $AlN$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Другие расчеты таблиц термодинамических функций этих газов в литературе неизвестны.

**AlO** и **AlH**. Термодинамические функции одноокси и моногидрида алюминия, приведенные в табл. 291 (II) и 294 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись методом Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] без учета поправок на ограничение числа вращательных уровней молекул. Значения  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  для обоих газов были приняты равными нулю, хотя молекула AlO имеет основное электронное состояние типа  $^2\Sigma$ . Расчеты были выполнены на основании постоянных, приведенных в табл. 222. В табл. 224 приведены значения постоянных  $C_\Phi$ ,  $C_S$ , значения  $\theta$  и  $x$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным AlO и AlH. Поскольку молекула AlO имеет основное состояние  $^2\Sigma$ , в соответствующие значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Составляющие возбужденных состояний  $a^3\Pi$  и  $A^3\Pi$  молекулы AlH вычислялись по соотношениям (II.126), (II.127) (т. е. с учетом различия постоянных основного и возбужденных состояний); составляющие состояния  $B^2\Sigma$  молекулы AlO ввиду отсутствия данных об энергии возбуждения и постоянных состояния  $A^2\Pi$  вычислялись по более простому методу [соотношения (II.120), (II.121)], составляющие состояния  $C^2\Sigma$  молекулы AlO в расчете не учитывались.

Несмотря на то что при расчете термодинамических функций одноокси алюминия не учитывались составляющие состояний  $A^2\Pi$  и  $C^2\Sigma$ , а также не вводились поправки для ограничения числа вращательных уровней состояния  $X^2\Sigma$ , погрешности вычисленных значений термодинамических функций этого газа, приведенных в табл. 291 (II), невелики и имеют порядок 0,01; 0,03 и 0,05 *кал/моль·град* в  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . В то же время погрешности значений термодинамических функций AlH существенно выше, особенно при высоких температурах, где благодаря низкой величине энергии диссоциации молекул этого газа величина поправок, позволяющих учесть верхние пределы в суммах по вращательным состояниям, становится существенной (до 0,1 *кал/моль·град* в  $\Phi_{6000}^*$ ). Общие погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  достигают величин порядка 0,03, 0,05 и 0,2 *кал/моль·град*.

Таблицы термодинамических функций AlO вычислялись в работах Хаффа, Гордона и Моррелл [2142] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ), Уорда и Хасси [4149] ( $2000^\circ \text{K} \leq T \leq 5000^\circ \text{K}$ ) и Гордона [1817] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ). Все расчеты были выполнены по постоянным, рекомендуемым в монографии Герцберга [2020]. Расхождения между значениями термодинамических функций AlO, приведенными в табл. 291 (II) и вычисленными в работах [2142, 4149], обусловлены тем, что в указанных работах расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор. Расхождения достигают 0,5—0,8 *кал/моль·град* в значениях  $S_T^\circ$  при 5000—6000° K. В работе [1817] расчет был выполнен, по-видимому, с использованием более точной методики, в связи с чем расхождения с данными настоящего Справочника существенно меньше и не превышают 0,05 и 0,2 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  соответственно. Эти расхождения, вероятно, обусловлены тем, что Гордон не учел в расчете возбужденное электронное состояние AlO.

Следует также отметить, что Инграм с сотрудниками [1405a] вычислили значения  $\Phi_T^*$  AlO от 2000 до 2500° для последующей обработки результатов масс-спектрометрических измерений. Этот расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор, в связи с чем расхождения между значениями  $\Phi_T^*$ , вычисленными в этой работе и приведенными в табл. 291 (II), имеют величины порядка 0,2 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции AlH ранее вычислялись только в работе Уорда и Хасси [4149], расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор для температур от 2000 до 5000° K. Расхождения между данными, полученными в этой работе и приведенными в табл. 294 (II), достигают 0,4 и 1,3 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_{5000}^*$  и  $S_{5000}^\circ$ .

Таблицы термодинамических функций AlO и AlH, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**AlF** и **AlCl**. Термодинамические функции однофтористого и однохлористого алюминия, приведенные в табл. 295 (II) и 299 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162).

Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] на основании постоянных, принятых выше. Расчеты проводились без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней молекул обоих газов. В табл. 224 приведены значения  $C_F$ ,  $C_S$ ,  $\theta$  и  $x$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным  $\text{AlF}$  и  $\text{AlCl}$ . Значения составляющих состояния  $a^3\Pi$  молекулы  $\text{AlCl}$  в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  вычислялись по уравнениям (II.126) и (II.127), т. е. с учетом различия постоянных основного и возбужденного состояний; значения составляющих состояния  $A^1\Pi$  молекул  $\text{AlCl}$  и  $\text{AlF}$  вычислялись по более простой методике [уравнения (II.120), (II.121)]. Состояния молекул  $\text{AlF}$  и  $\text{AlCl}$  с более высокими энергиями возбуждения при вычислении термодинамических функций обоих газов не учитывались. В случае  $\text{AlCl}$  в расчете не учитывалось также различие постоянных молекул  $\text{AlCl}^{35}$  и  $\text{AlCl}^{37}$ .

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций  $\text{AlF}$  и  $\text{AlCl}$  определяются отсутствием экспериментальных данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней основного состояния, а также тем, что в расчеты не вводились поправки для ограничения числа вращательных уровней молекул  $\text{AlF}$  и  $\text{AlCl}$ . Тем не менее благодаря большой величине энергий диссоциации обеих молекул соответствующие погрешности невелики. Так, в случае  $\text{AlCl}$  эта поправка, вычисленная по уравнению (II.59), не превышает  $0,05 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $\Phi_{6000}^*$ , а ошибка из-за непригодности принятых колебательных постоянных для аппроксимации уровней колебательной энергии  $\text{AlCl}$  вблизи диссоциационного предела составляет около  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . В случае  $\text{AlF}$  соответствующие погрешности еще меньше.

Таким образом, погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  в случае  $\text{AlF}$  и  $\text{AlCl}$  не превышают  $0,02$ ;  $0,05$  и  $0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Таблица термодинамических функций  $\text{AlF}$  вычислялась в работе Олтмана [526] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ) на основании тех же значений молекулярных постоянных, которые приняты в настоящем Справочнике. Расхождения между значениями термодинамических функций, приведенными в табл. 296 (II) и в этой работе, увеличиваются с ростом температуры и достигают  $0,07$  и  $0,27 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$  соответственно. Эти расхождения, по-видимому, обусловлены различием методов расчета (Олтман использовал методику Пеннингтона и Коба), а также тем, что в работе [526] не учитывалось возбужденное электронное состояние  $\text{AlF}^1$ .

Термодинамические функции  $\text{AlCl}$  вычислялись Хейзе и Виландом [1984] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 1500^\circ$ ), Фостером, Расселом и Кокраном [1584] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 2400^\circ \text{K}$ ), Гордоном [1817] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ) и Олтманом [526] ( $T \leq 6000^\circ \text{K}$ ). Результаты расчетов, выполненных в работах [1984, 1584], хорошо (в пределах  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ ) согласуются с данными табл. 299 (II). Значения термодинамических функций  $\text{AlCl}$ , вычисленные Олтманом и Гордоном, практически идентичны; при высоких температурах они существенно отличаются от вычисленных в настоящем Справочнике. Эти расхождения достигают  $0,16$  и  $0,67 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  соответственно в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$  и, по-видимому, обусловлены применением в работах [1817, 526] менее точной методики расчета (метод Пеннингтона и Коба или Майера и Гепперт-Майер) и пренебрежением возбужденными электронными состояниями  $\text{AlCl}$ .

В книге Цейзе [4384] приводятся термодинамические функции  $\text{AlCl}$ , вычисленные в работе [1584].

Термодинамические функции  $\text{AlCl}$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны, термодинамические функции  $\text{AlF}$  отличаются на  $0,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  из-за того, что в первом издании значение  $B_0$  для состояния  $X^1\Sigma$  из-за отсутствия экспериментальных данных было принято на основании приближенной оценки, выполненной авторами Справочника.

<sup>1</sup> Уитт и Барроу [4302] приводят уравнение  $S_T^\circ = S_{\text{кол}} + 11,5453 + 16,0154 \ln T$  для расчета значений  $S_T^\circ$ ; в этом уравнении значение постоянного члена хорошо согласуется со значением  $C_S$ , приведенным в табл. 224.

**Al<sub>2</sub>O.** Термодинамические функции газообразной полуокиси алюминия, приведенные в табл. 292 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 223. В табл. 225 приведены значения величин  $\theta_n$ , а также постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных Al<sub>2</sub>O.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций полуокиси алюминия обусловлены отсутствием экспериментальных данных о строении молекул этого газа и их постоянных. Принятым выше погрешностям в значениях структурных параметров и основных частот (см. стр. 758) соответствуют погрешности в  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  порядка 0,5; 1,2 и 1,5 *кал/моль·град*. Погрешности из-за проведения расчета в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор составляют 1 и 1,5 *кал/моль·град* в  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . Общие погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 292 (II), при 298,15; 3000 и 6000° К оцениваются в  $\pm 1$ ,  $\pm 2,2$  и  $\pm 3$  *кал/моль·град*.

В литературе отсутствуют расчеты таблиц термодинамических функций полуокиси алюминия для широкого интервала температур. В работах Кука, Филлера, Киса и др. [1164а], а также Инграма с сотрудниками [1405а] значения  $\Phi_T^*$  Al<sub>2</sub>O вычислялись для последующей обработки результатов экспериментальных измерений. Эти расчеты были выполнены для нескольких температур на основании оцененных значений молекулярных постоянных. В работе [1164а] вычисленные значения  $\Phi_T^*$  не приводятся; значения  $\Phi_T^*$ , вычисленные в работе [1405а] для  $T = 2000\text{—}2500^\circ \text{K}$ , отличаются от значений, приведенных в табл. 292 (II), примерно на 2 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции Al<sub>2</sub>O, приведенные в первом и настоящем издании Справочника, идентичны.

Таблица 225

Значения постоянных для расчета термодинамических функций многоатомных соединений алюминия в газообразном состоянии

| Вещество          | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_4$ | $C'_\Phi$     | $C'_S$  |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------|
|                   | град       |            |            |            | кал/моль·град |         |
| Al <sub>2</sub> O | 935,21     | 388,47     | 1007,2     | —          | 7,7132        | 15,6613 |
| AlF <sub>2</sub>  | 1122,3     | 345,31     | 1251,8     | —          | 8,0331        | 15,9822 |
| AlF <sub>3</sub>  | 1007,2     | 474,80     | 1366,9(2)  | 431,64(2)  | 7,5825        | 15,5316 |
| AlCl <sub>2</sub> | 676,23     | 187,04     | 776,95     | —          | 12,1713       | 20,1204 |
| AlCl <sub>3</sub> | 503,58     | 309,34     | 877,66(2)  | 187,04(2)  | 12,4161       | 20,3642 |

**AlF<sub>2</sub> и AlCl<sub>2</sub>.** Термодинамические функции двухфтористого и двуххлористого алюминия, вычисленные по уравнениям (II.243) и (II.244), приведены в табл. 296 (II) и 300 (II). Расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных, принятых выше (см. табл. 223). В табл. 225 приведены значения величин  $\theta_n$  и постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), вычисленные на основании молекулярных постоянных AlF<sub>2</sub> и AlCl<sub>2</sub> и принятые в расчетах. Поскольку молекулы AlF<sub>2</sub> и AlCl<sub>2</sub> имеют дублетные основные электронные состояния, в значения постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций двухфтористого и двуххлористого алюминия обусловлены отсутствием экспериментальных данных о строении и основных частотах AlF<sub>2</sub> и AlCl<sub>2</sub> (до 1 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$ ) и тем, что расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (до 1—1,5 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$ ). Общие погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных

в табл. 296 (II) и 300 (II), при 298,15; 3000 и 6000° К имеют величины порядка 0,5; 2 и 4 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции  $\text{AlF}_2$  и  $\text{AlCl}_2$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, отличаются на величины порядка 0,1—0,3 *кал/моль·град* из-за некоторого уточнения оценок основных частот этих молекул в новом издании. Другие расчеты таблиц термодинамических функций этих газов в литературе неизвестны, хотя в некоторых американских изданиях имеются указания на расчеты равновесий химических процессов, в которых участвуют  $\text{AlF}_2$  и  $\text{AlCl}_2$ .

$\text{AlF}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ . Термодинамические функции газообразных трехфтористого и треххлористого алюминия, приведенные в табл. 298 (II) и 302 (II), были вычислены по уравнениям (II. 243) и (II. 244). Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных, принятых выше (см. табл. 223). В табл. 225 приведены значения величин  $\theta_n$  и постоянных  $C'_\Phi$  и  $C'_S$  в уравнениях (II. 243) и (II. 244), вычисленные на основании молекулярных постоянных  $\text{AlF}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , принятых в расчетах.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций  $\text{AlF}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  обусловлены отсутствием экспериментальных данных об основных частотах молекул этих газов (до 2 и 1,5 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  для  $\text{AlF}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  соответственно) и тем, что расчеты были выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор (до 2,5—3 *кал/моль·град*). Общие погрешности значений  $\Phi_T^*$ , приведенных в табл. 298 (II) и 302 (II), при 298,15; 3000 и 6000° К соответственно имеют величины порядка 0,6; 4 и 6 *кал/моль·град*.

Термодинамические функции  $\text{AlCl}_3$  вычислялись в работах Хейзе и Виланда [1984] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 1500^\circ \text{K}$ ) и Фостера и др. [1584] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 2400^\circ \text{K}$ ). Данные Хейзе и Виланда согласуются с приведенными в табл. 298 (II) в пределах 0,2 *кал/моль·град*; это расхождение не может быть обусловлено небольшой разницей в принятых значениях  $\nu_2$  (см. стр. 761) и, по-видимому, связано с какой-то ошибкой в расчете указанных авторов. Расчет Фостера, Рассела и Кокрана был выполнен на основании постоянных, полученных в результате грубых оценок, и их данные резко отличаются от приведенных в табл. 302 (II) (до 5 *кал/моль·град* в  $\Phi_{298,15}^*$ ). Результаты расчетов, выполненных в работе [1584], приводятся в книге Цейзе [4384].

Термодинамические функции  $\text{AlCl}_3$ , по-видимому, вычислялись также в работах Вилла и Бландера, Фриса и Ньютона, которые, однако, остались неизвестными авторам Справочника.

Термодинамические функции  $\text{AlCl}_3$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны, функции  $\text{AlF}_3$  отличаются не более чем на 1—1,5 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$ ; эти расхождения обусловлены уточнением оценки основных частот  $\text{AlF}_3$  при подготовке настоящего издания Справочника (см. стр. 760). Другие расчеты таблиц термодинамических функций  $\text{AlF}_3$  в литературе неизвестны<sup>1</sup>.

#### § 97. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Al}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ И $\text{AlN}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlN}$  в твердом и жидком состояниях (табл. 286, 292, 297, 301 и 303 II тома Справочника) вычислены по уравнениям (III. 9) — (III. 11) на основании термодинамических величин, приведенных в табл. 226. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000 и 3000° К, оцененные в результате анализа погрешностей исходных данных, приведены в табл. 227.

$\text{Al}$ . Металлический алюминий имеет кубическую гранцентрированную решетку. Полиморфных превращений у алюминия нет.

<sup>1</sup> В работе Уитт и Барроу [4302] термодинамические функции  $\text{AlF}_3$ , по-видимому, были вычислены для обработки экспериментальных данных, однако в статье приведено только уравнение для  $S_T^0$ .

Принятые значения термодинамических величин алюминия и его соединений в твердом и жидком состояниях

| Вещество                       | Состояние | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $S_{298,15}^{\circ}$ | $IC_{p,298,15}^{\circ}$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^a$ |                |                   | Интервал температуры | $T_m$ или $T_{tr}$ | $\Delta H_m$ или $\Delta H_{tr}$ |
|--------------------------------|-----------|------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|----------------------|--------------------|----------------------------------|
|                                |           | кал/моль                           | кал/моль·град        |                         | $a$                                  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ | °K                   | °K                 | кал/моль                         |
| Al                             | Крист.    | 1094                               | 6,77                 | 5,82                    | 4,94                                 | 2,96           | —                 | 298,15—932           | 932                | 2 610                            |
| Al                             | Жидк.     | —                                  | —                    | —                       | 7,4                                  | —              | —                 | 932—4300             | —                  | —                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Крист.    | 2394                               | 12,175               | 18,88                   | Табличные данные [1632]              |                |                   | 298,15—1200          | —                  | —                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | »         | —                                  | —                    | —                       | 25,71                                | 3,96           | —                 | 1200—2303            | 2303               | 28 000                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Жидк.     | —                                  | —                    | —                       | 34,6                                 | —              | —                 | 2303—6000            | —                  | —                                |
| AlF <sub>3</sub>               | Крист.    | 2777                               | 15,89                | 17,95                   | 17,27                                | 10,96          | 2,30              | 298,15—727           | 727                | 150                              |
| AlF <sub>3</sub>               | »         | —                                  | —                    | —                       | 20,93                                | 3,00           | —                 | 727—1600             | 1600               | 16 000                           |
| AlF <sub>3</sub>               | Жидк.     | —                                  | —                    | —                       | 32,0                                 | —              | —                 | 1600—2300            | —                  | —                                |
| AlCl <sub>3</sub>              | Крист.    | 4000                               | 26,0                 | 21,60                   | 13,25                                | 28,0           | —                 | 298,15—465,6         | 465,6              | 8 500                            |
| AlCl <sub>3</sub>              | Жидк.     | —                                  | —                    | —                       | 31,2                                 | —              | —                 | 465,6—1400           | —                  | —                                |
| AlN                            | Крист.    | 924                                | 4,80                 | 7,19                    | 10,98                                | 0,80           | 3,58              | 298,15—1800          | —                  | —                                |
| AlN                            | »         | —                                  | —                    | —                       | 8,925                                | 1,88           | —                 | 1800—2700            | 2700               | 16200                            |
| AlN                            | Жидк.     | —                                  | —                    | —                       | 16,0                                 | —              | —                 | 2700—4000            | —                  | —                                |

$$a \ C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2} \text{ (кал/моль·град).}$$

При низких температурах теплоемкость алюминия измерена в ряде работ (ссылки см. у Келли [2364]); из них в широком интервале температур измерения проводились Майером и Андерсоном [2744a] (54—297° K) и Джиоком и Мидсом [1717] (15—302° K). Результаты этих измерений находятся в удовлетворительном согласии между собой и приводят к значениям  $S_{298,15}^{\circ}$ , равным 6,75 и 6,79 кал/г-атом·град соответственно. Келли [2364] на основании данных этих работ (а также ряда других, в которых измерения теплоемкости алюминия доведены до 1° K) рекомендовал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 6,77 \pm 0,02$  кал/г-атом·град, которое принимается в Справочнике. Экстраполяция теплоемкости к 0°K дает всего 0,0003 кал/г-атом·град. Значение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1094 \pm 5$  кал/г-атом принято по данным Джиока и Мидса [1717].

Многочисленные данные по энтальпии и теплоемкости твердого алюминия в интервале от 298° K до температуры плавления 932°K [2493] были рассмотрены Келли [2363, 2364a], который на основании этих данных рекомендовал линейное уравнение для теплоемкости алюминия (см. табл. 226); точность соответствующего уравнения для энтальпии оценена Келли [2364a] равной  $\pm 0,6\%$ . На основании измерений энтальпии жидкого алюминия, проведенных Вюстом, Мейтеном и Дюрером [4349] (до 1273° K) и Аубери и Гриффитсом [590] (до 1036°K), Келли [2363] рекомендовал значения теплоты плавления алюминия  $\Delta H_{932} = 2,57$  ккал/г-атом и теплоемкости жидкого алюминия  $C_p = 7,0$  кал/г-атом·град. На основании результатов измерений энтальпии жидкого алюминия, выполненных Эльсеном и Мидделом [1309] в более широком интервале температур (до 1425° K), авторы настоящего Справочника получили несколько более высокие значения, равные  $\Delta H_{m,932} = 2,61 \pm 0,03$  ккал/г-атом и  $C_p = 7,4 \pm 0,3$  кал/г-атом·град. Соответствующее значение теплоты плавления алюминия 2,61 ккал/г-атом выше величины, определенной Виттигом [4304] (2,48 ккал/г-атом) и рекомендованной Кубашевским [2493] (2,50 ккал/г-атом), но хорошо согласуется с результатами весьма точных измерений, выполненных в 1955 г. Эльсеном и др. [3111] (2,63  $\pm$  0,03 ккал/г-атом).

Поскольку принимаемое значение теплоты плавления должно быть согласовано со значением теплоемкости жидкости, в Справочнике принимаются приведенные выше значения  $\Delta H_m$  и  $C_p^{\circ}$ , полученные по данным Эльсена и Миддела [3109]. Значение теплоемкости жид-

кого алюминия  $C_p^\circ = 7,4$  кал/г-атом·град было принято также при расчете термодинамических функций алюминия выше 1425° К.

Значения термодинамических функций алюминия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—4300° К, приведены в табл. 286 (II). Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 227.

Расхождения между значениями термодинамических функций алюминия, приведенными в табл. 286 (II) и в справочниках [3894, 1515 и 2364а], а также в первом издании настоящего Справочника, обусловлены различием величин теплоты плавления и теплоемкости жидкого алюминия, принятых в расчетах. Эти расхождения не превышают 0,2—0,3 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  при температурах до 2000—3000° К.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Окись алюминия имеет несколько кристаллических модификаций, из которых термодинамически стабильна  $\alpha$ -модификация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или корунд, имеющий ромбоэдрическую решетку. Разновидности корунда — рубин и сапфир — имеют такую же структуру и отличаются от корунда лишь окраской, обусловленной изоморфной примесью Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (красный рубин) или коллоидными примесями окислов ряда металлов (синий сапфир). Другие модификации окиси алюминия — гексагональная  $\beta$ -модификация, кубическая  $\gamma$ -модификация, имеющая решетку типа шпинели, и ряд других — метастабильны и могут существовать в ограниченном интервале температур, обычно в присутствии примесей. При нагревании до температур порядка 1500°С эти модификации переходят в  $\alpha$ -модификацию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В Справочнике для твердой окиси алюминия приводятся термодинамические свойства  $\alpha$ -модификации (корунда).

Измерения теплоемкости или энтальпии корунда проводились многими исследователями, особенно при высоких температурах, поскольку корунд обладает рядом свойств, которые позволяют использовать его в калориметрии в качестве стандарта для измерений теплоемкости в широком интервале температур. К таким свойствам относятся высокая объемная теплоемкость (при  $T > 200^\circ$  К), термическая стойкость и химическая инертность в воздухе вплоть до температуры плавления, негигроскопичность, доступность образцов корунда высокой чистоты, а также отсутствие полиморфных превращений и аномалий теплоемкости.

На основании трех работ по теплоемкости окиси алюминия в интервале 30—295° К, выполненных до 1935 г., Келли [2364] рекомендовал  $S_{298,15}^\circ = 12,5 \pm 0,15$  кал/моль·град. Более точные измерения теплоемкости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> провели Керр, Джонстон и Халлетт [2375] (20—295° К) и Джиннингс и Фурукава [1753] (14—298° К). Данные этих авторов удовлетворительно согласуются между собой и приводят к практически совпадающим величинам энтропии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 298,15° К, равным  $12,165 \pm 0,02$  и  $12,175 \pm 0,01$  кал/моль·град соответственно. Экстраполяция теплоемкости ниже 14° К приводит к значению  $S_{14}^\circ = 0,003$  кал/моль·град. В Справочнике принимаются величины  $S_{298,15}^\circ$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ , по данным Джиннингса и Фурукава [1753] (см. табл. 226), с погрешностью  $\pm 0,02$  кал/моль·град и  $\pm 3$  кал/моль соответственно.

По энтальпии и теплоемкости окиси алюминия в интервале 273—1173° К наиболее надежны данные, полученные в ряде работ Бюро стандартов США [1751, 1753, 1632]. На основании этих исследований Фурукава, Дуглас, Мак-Коски и Джиннингс [1632] вычислили таблицу термодинамических функций окиси алюминия до 1200° К и рекомендовали эти данные в качестве стандарта теплоемкости и энтальпии. В ряде последующих работ была проведена проверка этих величин. Измерения энтальпии, проведенные Гомельским [162] (360—1140° К) и Уокером, Грандом и Миллером [4132] (371—975° К), привели к величинам, согласующимся с данными [1632] с точностью 0,1—0,2%. Результаты измерений теплоемкости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выполненные Уэстом и Джиннингсом [4214, 4215] (300—700° К) и Шмидт и Соколовым [464а] (325—987° К), до 650—700° К согласуются с данными Бюро стандартов США [1632] с точностью 0,1—0,2%. Выше 650° К расхождения между результатами измерений [464а] и [1632] увеличиваются до 0,4%, однако остаются в пределах разброса данных [464а]. Термодинамические функции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вычисленные Фурукава и др. [1632] до 1200° К, принимаются в настоящем Справочнике без каких-либо изменений.

Измерения энтальпии твердой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах выше 1200° К проводились в ряде работ, однако только в работе Кантор, Кандыбы, Кан, Красовицкой и Фомичева [206] были получены данные об энтальпии расплавленной окиси алюминия. Результаты измерений энтальпии твердой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выполненные Кантор и др. [206], в интервале 1194—2179° К с

точностью  $\pm 0,3\%$  описываются уравнением, выведенным этими авторами, и хорошо согласуются с данными Бюро стандартов США [1632] (при  $1200^\circ\text{K}$ ), с результатами измерений энтальпии, проведенных Родигиной и Гомельским [347] ( $1373\text{—}1673^\circ\text{K}$ ), и в пределах  $\pm 0,5\%$  — с величинами, вычисленными по уравнению, рекомендованному Келли [2363] до  $1800^\circ\text{K}$  на основании данных ряда более старых работ [1861, 3713, 76 и др.]. В настоящем Справочнике для энтальпии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах выше  $1200^\circ\text{K}$  принимаются данные, полученные Кантор и др. [206]. Для согласования этих данных с принятыми значениями теплоемкости до  $1200^\circ\text{K}$  авторами Справочника составлено уравнение для теплоемкости твердой окиси алюминия (см. табл. 226) в интервале  $1200\text{—}2303^\circ\text{K}$  на основании величины  $C_{p1200} = 30,46 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  [1632] и значения  $H_{2300} - H_{1200} = 35\,900 \text{ кал/моль}$ , полученного по данным Кантор и др. [206]<sup>1</sup>.

Наиболее точные измерения температуры плавления корунда [206, 1675а, 1675б] приводят к величинам от  $2288^\circ$  до  $2313^\circ\text{K}$ . В Справочнике принимается значение  $2303^\circ\text{K}$ , полученное в работе Кантор и др. [206] с точностью  $\pm 5^\circ$ .

Десять измерений энтальпии жидкой окиси алюминия в интервале  $2308\text{—}2476^\circ\text{K}$ , проведенные Кантор и др. [206] с точностью  $\pm 0,3\%$ , приводят к величине теплоемкости жидкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равной  $34,6 \pm 2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , и к значению теплоты плавления  $\Delta H_{m2303} = 28,0 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ , которые принимаются в Справочнике.

Значения термодинамических функций окиси алюминия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}6000^\circ\text{K}$ , приведены в табл. 292 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 227.

До  $1200^\circ\text{K}$  значения термодинамических функций твердого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. При более высоких температурах расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  возрастают до  $0,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $3000^\circ\text{K}$ , затем уменьшаются, при  $4500^\circ\text{K}$  изменяют знак и увеличиваются до  $0,7 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  при  $6000^\circ\text{K}$ . Расхождения между соответствующими значениями  $S_T^\circ$  составляют при  $2000^\circ\text{K}$   $0,6$ , а при  $6000^\circ\text{K}$  —  $3,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Таблица термодинамических функций твердой и жидкой окиси алюминия до  $4000^\circ\text{K}$  вычислена Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142]; существенные расхождения со значениями термодинамических функций, приводимыми в настоящем издании, которые достигают до  $9 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значении  $S_{2500}^\circ$ , вызваны ошибочностью термодинамических величин, принятых в работе [2142]; в частности, для теплоты плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  авторы [2142] приняли значение  $6 \text{ ккал/моль}$  вместо  $28 \text{ ккал/моль}$  (последнее значение найдено экспериментально в работе Кантор и др. [206]).

$\text{AlF}_3$ . Трехфтористый алюминий при низких температурах имеет ромбоэдрическую слоистую структуру; при  $727^\circ\text{K}$  происходит полиморфное превращение  $\text{AlF}_3$  с небольшим тепловым эффектом (см. ниже).

При низких температурах ( $54\text{—}296^\circ\text{K}$ ) теплоемкость  $\text{AlF}_3$  чистотой  $99,85\%$  измерил Кинг [2402], вычисливший значение  $S_{298,15}^\circ = 15,89 \pm 0,08 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , которое включает величину  $S_{51}^\circ = 0,56 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , полученную при экстраполяции теплоемкости к  $0^\circ\text{K}$ . Выполненные ранее Стрелковым и Кострюковым [43] измерения теплоемкости  $\text{AlF}_3$  в интервале  $13\text{—}303^\circ\text{K}$  проведены на загрязненном образце  $\text{AlF}_3$  и приводят к более низкому значению  $S_{298,15}^\circ = 14,58 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . В Справочнике принимается значение  $S_{298,15}^\circ$ , полученное Кингом [2402]; возможная погрешность этой величины составляет  $\pm 0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Значение  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 2777 \pm 10 \text{ кал/моль}$ , принятое в Справочнике, вычислено по данным Кинга [2402].

Энтальпию твердого  $\text{AlF}_3$  при высоких температурах измеряли Ляшенко [284] ( $440\text{—}1060^\circ\text{K}$ ), Воскресенская и Банашек [12] ( $709\text{—}1430^\circ\text{K}$ ), О'Брайен и Келли [3106] ( $401\text{—}1401^\circ\text{K}$ ). Полученные этими авторами данные согласуются в пределах  $1\%$ . Наиболее надежны из них, по-видимому, данные О'Брайена

<sup>1</sup> В 1960—1961 гг. Кириллиным, Шейндлиным и Чеховским [227а, 227б] были опубликованы результаты измерений энтальпии корунда в интервале  $771\text{—}2266^\circ\text{K}$  с точностью до  $\pm 0,9\%$ . В пределах указанной погрешности эти данные согласуются с величинами, приведенными в настоящем Справочнике.

и Келли [3106], точность которых оценена Келли [2364a] в  $\pm 0,2\%$ . Уравнения для теплоемкости низкотемпературной и высокотемпературной модификаций  $\text{AlF}_3$ , а также значение теплоты превращения  $\text{AlF}_3$   $\Delta H_{727} = 0,15$  ккал/моль, полученные в работе [3106], приведены в табл. 226.

Достоверные данные по температуре и теплоте плавления  $\text{AlF}_3$  в литературе отсутствуют. Бруэр и др. [1093] указывают, что температура плавления  $\text{AlF}_3$  лежит выше  $1545^\circ\text{K}$ . Из сопоставления соответствующих величин для галогенидов ряда металлов (Li, Na, Be, Mg, Al) в Справочнике для  $\text{AlF}_3$  принимаются значения температуры плавления  $1600 \pm 100^\circ\text{K}$ , энтропии плавления  $\Delta S_{1600} = 10 \pm 3$  кал/моль·град и теплоты плавления  $\Delta H_{1600} = 16 \pm 5$  ккал/моль. Эти значения можно рассматривать только как грубо приближенные. Теплоемкость жидкого  $\text{AlF}_3$  оценена равной  $32,0$  кал/моль·град.

Значения термодинамических функций трехфтористого алюминия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15$ — $2300^\circ\text{K}$ , приведены в табл. 297 (II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 227.

Расхождения между значениями термодинамических функций  $\text{AlF}_3$ , вычисленными в первом и настоящем издании Справочника, составляют в значениях  $\Phi_T^*$  при  $298$  и  $2000^\circ\text{K}$   $0,7$  и  $1,5$  кал/моль·град, соответственно, и вызваны существенным уточнением теплоемкости твердого  $\text{AlF}_3$  при низких и высоких температурах в работах [2402, 3106].

**$\text{AlCl}_3$ .** Кристаллический треххлористый алюминий имеет слоистую гексагональную структуру. Сведения о полиморфизме  $\text{AlCl}_3$  в литературе отсутствуют.

Систематические измерения теплоемкости  $\text{AlCl}_3$  при низких температурах не проводились. Фишер [1564] выполнил три измерения средней теплоемкости в интервале  $90$ — $273^\circ\text{K}$ . Используя эти данные, а также значения теплоемкости  $\text{AlCl}_3$ , полученные путем сравнения теплоемкостей  $\text{AlF}_3$  [2402],  $\text{MgF}_2$  [3993] и  $\text{MgCl}_2$  [2366], авторы Справочника оценили величины энтропии и энтальпии  $\text{AlCl}_3$  при  $298,15^\circ\text{K}$  равными  $S_{298,15}^\circ = 26,0 \pm 1,5$  кал/моль·град и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 4000 \pm 100$  кал/моль. Принятое значение  $S_{298,15}^\circ$  было подтверждено также сравнением величины стандартной энтропии фторидов и хлоридов Na, Mg и Al. Значение  $S_{298,15}^\circ = 40$  кал/моль·град, приводимое в справочниках [1093 и 3508] и полученное, по-видимому, при помощи менее точных оценок, значительно завышено, так же как и соответствующее значение для  $\text{AlF}_3$  ( $S_{298,15}^\circ = 23$  вместо значения  $S_{298,15}^\circ = 15,89$  кал/моль·град, полученного экспериментально). Кубашевский и Эванс [2494] со ссылкой на обзор Вилья [4109] рекомендуют значение  $S_{298,15}^\circ = 26,3 \pm 2,5$  кал/моль·град, которое практически совпадает с принятым в Справочнике<sup>1</sup>.

Единственная работа по измерению энтальпии  $\text{AlCl}_3$  в интервале  $273$ — $504^\circ\text{K}$  выполнена Фишером [1564]. Келли [2363] оценил точность измерений, проведенных в этой работе, в  $\pm 2\%$  и рекомендовал уравнение для теплоемкости твердого  $\text{AlCl}_3$  в интервале от  $298^\circ\text{K}$  до температуры плавления  $465,6^\circ\text{K}$ , теплоту плавления  $\Delta H_{465,6} = 8,5 \pm 0,3$  ккал/моль и значение теплоемкости жидкой  $\text{AlCl}_3$   $C_p^\circ = 31,2$  кал/моль·град. Эти величины принимаются в Справочнике (см. табл. 226).

Значения термодинамических функций треххлористого алюминия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15$ — $1400^\circ\text{K}$ , приведены в табл. 301 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 227.

Таблицы термодинамических функций  $\text{AlCl}_3$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**$\text{AlN}$ .** Нитрид алюминия имеет гексагональную структуру типа вюрцита ( $\text{ZnS}$ ). Сведения о полиморфизме  $\text{AlN}$  в литературе отсутствуют.

Ма, Кинг, Уэллер и Кристенсен [2738a] провели измерения теплоемкости ( $53$ — $296^\circ\text{K}$ ) и энтальпии ( $399$ — $1799^\circ\text{K}$ ) нитрида алюминия. Эти авторы вычислили значение  $S_{298,15}^\circ = 4,80 \pm 0,02$  кал/моль·град, которое включает величину  $S_{51}^\circ = 0,073$  кал/моль·град, полученную при экстраполяции теплоемкости к  $0^\circ\text{K}$ . Приведенное выше значение  $S_{298,15}^\circ$ , а также значение  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 924$  кал/моль, вычисленное по данным [2738a],

<sup>1</sup> Имеется указание (см. [1014]), что Дегазарион с соавторами измерили теплоемкость  $\text{AlCl}_3$  в интервале  $15$ — $320^\circ\text{K}$ , однако эти данные пока не опубликованы.

принимается в Справочнике. Оценки  $S_{298,15}^{\circ}$ , выполненные ранее по различным эмпирическим методам [127, 219, 224, 273, 2385], приводят к значениям от 5 до 6 *кал/моль·град*.

Данные по энтальпии AlN при высоких температурах (298—1800° К) описываются авторами [2738a] уравнением с точностью  $\pm 0,9\%$ . Соответствующие постоянные в уравнении для теплоемкости AlN в этом интервале температур приведены в табл. 226. Результаты измерений энтальпии AlN, проведенных ранее Сато [3594] (273—871° К) с точностью  $\pm 3\%$ , согласуются с данными [2738a] в пределах указанной погрешности. В интервале температур 1800—2700° К теплоемкость AlN была аппроксимирована уравнением (см. табл. 226), выведенным по значениям  $C_{p1800}^{\circ} = 12,31$  *кал/моль·град* [2738a] и  $C_{p2700}^{\circ} = 14,0$  *кал/моль·град* (см. стр. 145).

Надежные данные для температуры плавления AlN в литературе отсутствуют. Принятое в Справочнике приближенное значение 2700  $\pm$  200° К основано на данных [1614, 3421a] (согласно первой работе температура плавления AlN равна 2500° К, согласно второй — лежит выше 2670° К).

Теплота плавления AlN  $\Delta H_{m2700} = 16,2 \pm 6$  *ккал/моль* вычислена по энтропии плавления  $\Delta S = 6 \pm 2$  *кал/моль·град*, оцененной тем же способом, что и энтропия плавления нитрида бора. Теплоемкость жидкого нитрида алюминия принята равной 16,0 *кал/моль·град* (см. стр. 147).

Значения термодинамических функций нитрида алюминия в твердом и жидком состояниях, вычисленные в интервале 293,15—4000° К, приведены в табл. 303 (II). Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 227.

Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  для AlN, приведенными в табл. 303(II) и в первом издании Справочника, до 2000° К не превышают 0,1 *кал/моль·град*, а при температурах 3000—4000° К составляют приблизительно 0,5 *кал/моль·град*.

Таблица 227

Погрешности (в *кал/моль·град*) значений  $\Phi_T^*$  алюминия и его соединений в твердом и жидком состояниях

| T°, К                          | 298        | 1000       | 1500       | 2000       | 3000      |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Al                             | $\pm 0,02$ | $\pm 0,07$ | $\pm 0,2$  | $\pm 0,4$  | $\pm 0,8$ |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\pm 0,02$ | $\pm 0,07$ | $\pm 0,12$ | $\pm 0,2$  | $\pm 0,5$ |
| AlF <sub>3</sub>               | $\pm 0,2$  | $\pm 0,3$  | $\pm 0,4$  | $\pm 1,2$  | —         |
| AlCl <sub>3</sub>              | $\pm 1,5$  | $\pm 2,5$  | $\pm 3,5$  | $\pm 5,0$  | —         |
| AlN                            | $\pm 0,02$ | $\pm 0,1$  | $\pm 0,15$ | $\pm 0,25$ | $\pm 0,7$ |

## § 98. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием алюминия является Al (крист.).

**Al (газ).** В табл. 228 приведены значения теплоты сублимации алюминия при 0° К, вычисленные авторами Справочника на основании литературных данных по давлению паров алюминия.

Результаты измерений Баура и Бруннера [692], так же как в случае измерений для ряда других металлов с высокими температурами кипения, приводят к несколько завышенным значениям давления насыщенных паров и соответственно заниженным значениям теплоты сублимации (см. обзорную статью Эйкена [1496]). В опытах Бруэра и Серси [931], в которых были использованы эффузионные камеры из карбида тантала, наблюдалась зависимость результатов от размера эффузионного отверстия (с уменьшением размера отверстия от 8 до 2 *мм*<sup>2</sup> рассчитываемые значения теплоты сублимации падали от 76,7 до 73,6 *ккал/г-атом*). Лучшая схо-

димось результатов была получена Бруэром и Серси в опытах с камерами из окиси бериллия. Бруэр и Серси [931] рекомендуют для теплоты сублимации алюминия среднее значение  $76,8 \pm 1,4$  ккал/г-атом, вычисленное по результатам всех измерений.

Детальные измерения давления паров алюминия были выполнены Приселковым, Цепляевой и Сапожниковым [21, 338] интегральным вариантом метода Кнудсена. Эффузионные ячейки изготовлялись из окиси бериллия. Применение керамической диафрагмы устраняло «выползание» расплавленного алюминия через эффузионное отверстие. Соотношение между внутренней поверхностью камеры и площадью эффузионного отверстия

Таблица 228

Результаты вычисления теплоты сублимации алюминия

| Авторы  | Год  | Метод                   | Интервал температур, °К  | Количество опытов | $\Delta H_{s_0}$ , ккал/г-атом |
|---|------|-------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------------|
| Фаркас [1529] . . . . .                       | 1931 | Кнудсена                | 1476                     | —                 | 77,0                           |
| Баур, Бруннер [692] . .                       | 1934 | кипения                 | 1734—2237                | 4                 | $74,1 \pm 0,6$                 |
| Бруэр, Серси [931] . . .                      | 1951 | Кнудсена                | {1383—1460<br>1410—1468} | 4                 | $75,1 \pm 1,5^a$               |
|   |      |                         |                          | 6                 | $77,9 \pm 0,4^b$               |
| Портер, Шиссель, Инграм [3306] . . . . .      | 1955 | масс-спектрометрический | 1500—1800                | —                 | $77 \pm 3^b$                   |
| Джонсон, Хадсон и др. [2266] . . . . .        | 1956 | »                       | 1150—1500                | —                 | $77,5 \pm 0,4^b$               |
| Приселков, Сапожников, Цепляева [21, 338] . . | 1957 | Кнудсена                | 1273—1473                | 11                | $74,7 \pm 0,3$                 |

<sup>a</sup> Эффузионные камеры из карбида тантала.

<sup>b</sup> Эффузионные камеры из окиси бериллия.

<sup>в</sup> Вычислено по зависимости логарифма ионного тока  $Al^+$  от  $1/T$  и пересчитано к 0°К.

варьировалось от 1600 до 5000. Вычисленное по результатам работ [21,338] значение теплоты сублимации алюминия  $\Delta H_{s_0} = 74,7 \pm 0,3$  ккал/г-атом остается постоянным в исследованном интервале температур. Проведенный авторами работ [21,338] анализ возможных погрешностей показал, что максимальная ошибка в полученном значении теплоты сублимации алюминия не превышает  $\pm 1,0$  ккал/г-атом.

Портер, Шиссель и Инграм [3306] провели масс-спектрометрическое исследование испарения смеси окиси алюминия и алюминия (эффузионные ячейки из окиси циркония) и нашли  $\Delta H_{s_{932}}(Al, \text{ крист.}) = 74$  ккал/г-атом, или  $\Delta H_{s_0} = 77$  ккал/г-атом. Точность этих значений по оценке авторов работы [3306] составляет  $\pm 3$  ккал/г-атом.

Джонсон, Хадсон, Колдуэлл, Спеддинг и Савидж [2266] применили для определения теплоты сублимации алюминия масс-спектрометрический метод, причем ионизация паров алюминия, истекающих из эффузионной ячейки, происходила на раскаленной вольфрамовой ленте. Исследуя зависимость ионного тока  $Al^+$  от температуры, авторы [2266] нашли для теплоты сублимации алюминия значение  $\Delta H_{s_{1327}} = 73,5 \pm 0,4$  ккал/г-атом, или  $\Delta H_{s_0} = 77,5$  ккал/г-атом.

Таким образом, результаты рассмотренных работ недостаточно хорошо согласуются между собой. Учитывая большую надежность данных, полученных Приселковым, Цепляевой и Сапожниковым [21, 338], в Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(Al, \text{ крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(Al, \text{ газ}) = 75,5 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом,}$$

которое в пределах указанной погрешности согласуется со значениями, вычисленными по данным других авторов.

$\text{Al}^+$  (газ). Потенциал ионизации одноатомного алюминия принят в соответствии с рекомендацией Мур [2941] равным  $48279,16 \text{ см}^{-1}$  или

$$I(\text{Al}) = 138,043 \text{ ккал/г-атом.}$$

Погрешность этой величины составляет около  $1 \text{ ккал/г-атом}$ .  
Принятому значению  $I(\text{Al})$  соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Al}^+, \text{газ}) = 213,543 \pm 1,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

$\text{Al}_2$ (газ). Дроварт и Хониг [1408] провели масс-спектрометрический анализ состава паров ряда элементов и, основываясь на отношениях ионных токов атомов и двухатомных молекул этих элементов, вычислили энергии диссоциации последних. Сравнение энергий диссоциации двухатомных молекул элементов различных периодов и групп Периодической системы позволило авторам работы [1408] установить зависимость энергий диссоциации этих молекул от порядкового номера элемента в периоде и от номера периода и оценить энергии диссоциации некоторых ранее не исследованных молекул. Энергия диссоциации  $\text{Al}_2$  в работе [1408] оценена равной  $39 \text{ ккал/моль}$ .

При исследовании масс-спектров продуктов испарения карбида алюминия Чупка, Беркович, Гиз и Инграм [1107] установили, что в парах наряду с атомами алюминия имеется небольшое количество молекул  $\text{Al}_2$ . Оценив термодинамические функции этого газа, авторы [1107] нашли  $D_0(\text{Al}_2) = 46 \text{ ккал/моль}$ . Пересчет, основанный на принятых в настоящем Справочнике значениях термодинамических функций  $\text{Al}_2$ , привел к  $D_0(\text{Al}_2) = 45 \text{ ккал/моль}$ . Авторы работы [1107] указывают на то, что часть отмеченных ионов  $\text{Al}_2^+$  могла образовываться за счет диссоциации молекул  $\text{Al}_2\text{C}_2$  при ионизации и, следовательно, полученная величина может оказаться завышенной.

В Справочнике принимается значение энергии диссоциации молекулы  $\text{Al}_2$

$$D_0(\text{Al}_2) = 45 \pm 10 \text{ ккал/моль,}$$

вычисленное по данным работы [1107]. Оценка Дроварта и Хонига [1408] в пределах погрешности совпадает с этим значением. Принятому значению  $D_0(\text{Al}_2)$  соответствует

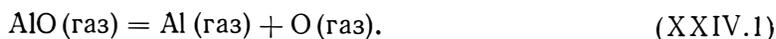
$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Al}_2, \text{газ}) = 106 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

$\text{AlO}$  (газ). Линейная экстраполяция колебательных уровней основного электронного состояния  $\text{AlO}$  по колебательным постоянным, принятым в настоящем Справочнике, приводит к значению  $D_0(\text{AlO}) = 95 \text{ ккал/моль}$  ( $4,1 \text{ эв}$ ). Экстраполяция по колебательным постоянным, найденным Лагерквистом, Нилссоном и Барроу [2530], дает для энергии диссоциации  $\text{AlO}$  около  $97 \text{ ккал/моль}$  ( $4,2 \text{ эв}$ ). Значения  $D_0(\text{AlO})$ , полученные линейной экстраполяцией, не могут считаться надежными. Более точные значения были получены в результате эффузионных, масс-спектрометрических и спектрометрических измерений. Бруэр и Серси [931] исследовали испарение окиси алюминия в интервале  $2309\text{—}2605^\circ \text{ К}$  из эффузионной камеры, изготовленной из вольфрама. Анализируя возможные продукты испарения окиси алюминия, авторы работы [931] пришли к выводу, что основным продуктом испарения должна быть молекула  $\text{AlO}$ , и нашли  $D_{298}(\text{AlO}) = 138 \text{ ккал/моль}$ . Однако расчеты, проведенные в работах [420, 296], показали, что найденная авторами работы [931] скорость испарения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не может быть удовлетворительно объяснена, если считать, что единственным продуктом испарения в условиях опытов является  $\text{AlO}$  (см. стр. 777). Аккерман и Торн [487] показали, что в условиях опытов работы [931] окись алюминия восстанавливалась вольфрамом, и это привело к завышенным значениям вычисленных давлений (Серс и Невис [36736] полагают, что давления были завышены в 4000 раз) и завышенному значению  $D_0(\text{AlO})^1$ .

Дроварт, Де-Мария, Бернс и Инграм [1405а] (см. также предварительное сообщение [1310]) исследовали масс-спектр продуктов испарения окиси алюминия из эффузионных

<sup>1</sup> В работе [1310] указывается, что Бруэр заново пересчитал результаты, полученные в работе [931], и нашел  $D_0(\text{AlO}) = 119 \pm 8 \text{ ккал/моль}$ .

камер, изготовленных из вольфрама (2188—2594° К) и молибдена<sup>1</sup> (2036—2466° К), и вычислили значения парциальных давлений продуктов испарения окиси алюминия и констант равновесия реакции



Используя термодинамические функции компонентов этой реакции авторы работы [1405а] нашли  $D_0(\text{AlO}) = 115 \pm 5$  ккал/моль (среднее из всех опытов с различными эффузионными камерами). Пересчет результатов измерений Дроварта и др. с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций привел к совпадающему значению.

Гурвич и Вейц [123, 170] определили спектрофотометрическим методом парциальные давления алюминия в ацетилено-кислородных пламенах и вычислили значения констант равновесия реакции (XXIV.1) при температурах 3150, 3210 и 3250° К. Расчетами было показано, что основным соединением алюминия в этих условиях является AlO, а другие соединения алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlH}$ ) присутствуют в незначительных количествах. На основании этих опытов авторы работы [170] вычислили  $D_0(\text{AlO}) = 137 \pm 4$  ккал/моль. Это значение было получено в опытах, когда алюминий вводился в пламя в виде раствора хлористого алюминия. В тех опытах, где алюминий вводился в пламя в виде раствора квасцов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , измеряемое парциальное давление алюминия оказалось примерно в два раза ниже по сравнению с аналогичными опытами с  $\text{AlCl}_3$ . Причины этого расхождения остаются неясными (наличие в пламени серы не может объяснить этого явления, поскольку концентрация молекул  $\text{AlS}$  в условиях опытов должна быть пренебрежимо малой).

Расхождение между значениями  $D_0(\text{AlO})$ , полученными на основании масс-спектрометрических [1405а] и спектрофотометрических [123, 170] измерений, полностью объяснить невозможно.

В Справочнике принимается значение

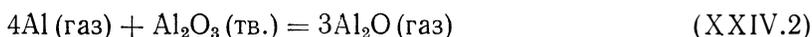
$$D_0(\text{AlO}) = 115 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

основанное на масс-спектрометрических измерениях [1405а], поскольку результаты измерений [123, 170] могли привести к завышенному значению  $D_0(\text{AlO})$  вследствие образования в пламенах каких-либо не учтенных или недостаточно точно учтенных соединений алюминия.

Принятому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{AlO, газ}) = 19,487 \pm 5,2 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{Al}_2\text{O}$  (газ).** Сведения о теплоте образования газообразной полуокиси алюминия основаны на исследованиях испарения окиси алюминия в восстановительных и нейтральных условиях. Бруэр и Серси [931] исследовали давление паров над системой  $\text{Al}$  (жидк.) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (крист.) при 1466—1853° К. Провести это исследование эффузионным методом не удалось, поскольку Бруэр и Серси не смогли найти материал для эффузионной ячейки, химически стойкий одновременно к алюминию и окиси алюминия. Бруэр и Серси помещали небольшое количество металлического алюминия на дно тигля из чистой окиси алюминия и засыпали его порошкообразной окисью алюминия. При нагревании алюминий испарялся и пары его проходили через слой окиси алюминия. Как показали опыты, летучесть алюминия в таких условиях увеличивается примерно в 100 раз. Авторы работы [931] приводят ряд доводов в пользу того, что увеличение летучести происходит вследствие образования газообразной  $\text{Al}_2\text{O}$ . По количеству испарившегося алюминия и окиси алюминия на основании ряда предположений было найдено, что тепловой эффект реакции



равен нулю (с точностью около  $\pm 20$  ккал/моль). Этому значению соответствует величина  $D_0(\text{Al}_2\text{O}) = 242 \pm 8$  ккал/моль.

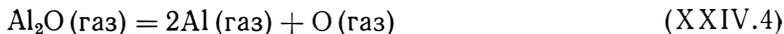
<sup>1</sup> В работе [1309а] эти же авторы исследовали испарение смеси окиси алюминия с ураном из молибденовых эффузионных камер (1876—2322° К).

Проведенное Портером, Шисселем и Инграмом [3306] масс-спектрометрическое исследование состава паров над системой Al (жидк.) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тв.) подтвердило предположение Бруэра и Серси [931] о том, что основным продуктом испарения в условиях их опытов является Al<sub>2</sub>O. По зависимости интенсивности ионного тока Al<sub>2</sub>O<sup>+</sup> от температуры Портер, Шиссель и Инграм нашли, что тепловой эффект реакции



при 932 °К составляет  $86 \pm 5$  ккал/моль<sup>1</sup>, чему соответствует  $D_0(\text{Al}_2\text{O}) = 251 \pm 5$  ккал/моль.

Наиболее детальное исследование испарения окиси алюминия было выполнено Дровартом, Де-Мария, Бернсом и Инграмом [1405а] (см. стр. 774). Авторы работы [1405а] на основании измеренных парциальных давлений компонентов реакции



и вычисленных значений термодинамических функций нашли значение  $D_0(\text{Al}_2\text{O}) = 244,8 \pm 7$  ккал/моль (среднее из всех опытов с различными камерами). Вычисленные авторами работы [1405а] значения  $\Phi_T^*(\text{Al}_2\text{O})$  меньше принятых в настоящем Справочнике приблизительно на 2 ккал/моль·град (см. стр. 766). Для согласования с принятыми в Справочнике значениями термодинамических функций необходимо уменьшить найденное авторами работы [1405а] значение  $D_0$  до 240,2 ккал/моль. Однако расчет, основанный непосредственно на найденных в работе парциальных давлениях и принятых в настоящем Справочнике значениях термодинамических функций Al<sub>2</sub>O, приводит к значению  $D_0(\text{Al}_2\text{O}) = 242$  ккал/моль, которое не совпадает с приведенным выше; причины этого расхождения неясны.

В работе Хока и Джонстона [2089] было показано, что при нагревании смеси Al (жидк.) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тв.) до температур 1050—1600 °С и отношении Al : O в смеси, равном двум, становится стабильной конденсированная фаза состава Al<sub>2</sub>O. При температуре выше 1500 °С и отношении Al : O, равном 1, становится стабильной еще одна конденсированная фаза — AlO. Поэтому результаты расчетов опытов Портера и др. [3306], основанные на предположении, что состав конденсированной фазы Al (жидк.) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тв.) при нагревании до 1500—1800 °К остается неизменным, могут содержать ошибку. Это же замечание может относиться и к опытам Бруэра и Серси [931].

Дроварт и др. [1405а] измерили значения констант равновесия реакции (XXIV.4) между газообразными веществами, что позволило избежать погрешности, возникающей в связи с образованием Al<sub>2</sub>O и AlO в конденсированном состоянии. Поэтому в Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{Al}_2\text{O}) = 242 \pm 7 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное с использованием парциальных давлений компонентов реакции (XXIV.4), найденных в работе [1405а]. Принятому значению соответствует

$$\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O, газ}) = -32,013 \pm 7,5 \text{ ккал/моль}.$$

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд).** Теплота сгорания алюминия определялась неоднократно. В старых работах Бертло [793], Вартенберга и Витцеля [4174], Мус и Парр [2945] сжигался недостаточной чистый алюминий. Поэтому полученные в этих работах теплоты сгорания алюминия (в расчете на 2 грамм-атома), равные соответственно — 380,2, — 396,0 и — 375,8 ккал, неточны.

В работах Рота с сотрудниками были найдены следующие значения теплоты сгорания: — 380,8 ккал [3529], — 393,3 ккал [2837] и — 402,9 ккал [3535]. В работе Рота, Виртса и Берендта [3533] в качестве наиболее вероятного рекомендуется значение — 398 ккал/моль, среднее из результатов работ [2837, 3535].

<sup>1</sup> В работе Портера, Шисселя и Инграма [3306] найдено значение теплоты этой реакции  $\Delta H_{932} = 85 \pm 5$  ккал/моль. Приведенное в тексте значение получено пересчетом данных работы [3306] с учетом принятых в Справочнике значений энтальпии компонентов этой реакции.

Снайдер и Зельтц [3809], Холли и Хубер [2108], Шнейдер и Гаттов [3643] и Ма [2738] провели весьма точные измерения теплоты сгорания алюминия (чистота 99,99% и выше) и нашли значения, равные соответственно —  $399,04 \pm 0,24$ , —  $400,29 \pm 0,31$ , —  $400,6 \pm 1,4$  и —  $400,48 \pm 0,25$  ккал. Таким образом, теплоты сгорания алюминия, найденные в последних работах, находятся в хорошем соответствии. Однако в литературе нет единой точки зрения относительно фазового состава образующейся при сгорании окиси алюминия.

Вартенберг [4158, 4159] и Шнейдер и Гаттов [3643] считают, что наряду с корундом в состав продуктов сгорания алюминия входит еще одна модификация окиси алюминия ( $x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), которая при нагревании медленно превращается в корунд. Шнейдер и Гаттов оценили количество  $x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образующейся при сгорании алюминия, и теплоту перехода  $x\text{-Al}_2\text{O}_3$  в корунд. Внесение в результаты калориметрических измерений поправки, вычисленной на этом основании, приводит к значению теплоты образования корунда —  $402 \pm 2$  ккал/моль.

В работах американских исследователей [3809, 2108, 2738] предполагалось, что при сгорании алюминия образуется корунд. Ма [2738] провела рентгенографический анализ продуктов сгорания и показала, что основным продуктом сгорания является корунд и что другие модификации образуются в несущественных количествах. Эта точка зрения на состав продуктов сгорания алюминия более обоснованна [18].

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{298,15}^{\circ f}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ корунд}) = -400,4 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

рекомендованное в работе Ма [2738].

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (газ).** Определение теплоты сублимации окиси алюминия затрудняется крайне малой ее летучестью (следовательно, необходимо проводить исследование при весьма высоких температурах) и способностью восстанавливаться при высоких температурах.

Результаты измерений давления паров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проведенных Руффом с сотрудниками [3564, 3556], ошибочны, так как в условиях их опытов окись алюминия энергично восстанавливалась танталом, из которого были сделаны тигли.

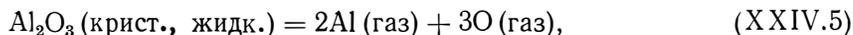
Бруэр и Серси [931] провели 11 измерений давления паров над окисью алюминия интегральным вариантом эффузионного метода (2309—3605° К) с камерами из вольфрама. Авторы работы [931] предполагали, что основным продуктом испарения окиси алюминия является AlO. Проведенные расчеты [420, 296] показали, однако, что найденные в работе [931] скорости испарения окиси алюминия не могут быть объяснены в том случае, если AlO является единственным продуктом испарения. Предполагая, что, помимо AlO, в условиях опытов [931] испаряется также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в работах [420, 296] было вычислено значение  $\Delta H_{s_0}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 172$  ккал/моль. Однако в дальнейшем в работах [487, 36736, 1405а, 4158] было показано, что в условиях опытов [931] вольфрам должен энергично восстанавливать окись алюминия, и, следовательно, результаты измерений [931] не могли привести к правильному значению теплоты сублимации окиси алюминия.

Вартенберг [4158] исследовал летучесть окиси алюминия методом протока. Трубка из чистой окиси алюминия нагревалась до 2223° К в потоке сухого воздуха. По изменению веса этой трубки Вартенберг определял количество испарившейся окиси алюминия. Однако оказалось, что в результате нагревания трубка увеличивала свой вес за счет конденсации на ней окиси натрия, испарявшейся из других частей аппаратуры. После смывания окиси натрия было обнаружено небольшое уменьшение веса трубки по сравнению с первоначальным (количество осевшей окиси натрия примерно в 10 раз превышало это уменьшение веса). Расчет теплоты сублимации окиси алюминия, основанный на предположении, что вес трубки уменьшался вследствие испарения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к значению  $\Delta H_{s_0} = 176$  ккал/моль. Достоверность этого значения снижается необходимостью внесения в результаты измерений больших поправок на конденсацию окиси натрия и отсутствием анализа конденсата (отмеченное уменьшение веса могло быть следствием испарения примесей).

Масс-спектрометрическое исследование состава продуктов испарения окиси алюминия в нейтральных условиях (2036—2594° К), выполненное Дровартом, Де-Мария, Бернсом и Инграмом [1405а], показало, что основными продуктами испарения являются Al и O.

Кроме того, в состав паров входят  $\text{AlO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$  (парциальные давления на один-два порядка меньше  $\text{Al}$  и  $\text{O}$ ) и небольшое количество  $\text{Al}_2\text{O}_2$  (на четыре порядка меньше  $\text{Al}$  и  $\text{O}$ ). Ионный ток  $\text{Al}_2\text{O}_3^+$  в парах не был отмечен; это означает, что парциальное давление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно быть менее  $10^{-10}$  атм при общем давлении продуктов испарения около  $2 \cdot 10^{-5}$  атм. По этим данным можно оценить нижнюю границу теплоты сублимации окиси алюминия  $\Delta H_{s_0} \geq 200$  ккал/моль. Вывод об отсутствии молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в парах окиси алюминия в условиях испарения в вакуум не может быть непосредственно использован при обработке данных Вартенберга [4158], поскольку последние получены при испарении окиси алюминия в атмосфере воздуха. Однако найденная в работе [1405а] граница возможных значений  $\Delta H_{s_0}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{крист.})$  бесспорна, и полученное Вартенбергом заниженное значение  $\Delta H_{s_0}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{крист.})$ , видимо, объясняется испарением примесей.

Таким образом, в литературе нет данных, подтверждающих существование в парах окиси алюминия молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или других более тяжелых молекул [1405а]. Соответственно нет экспериментальных значений молекулярных постоянных и теплоты образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (газ). Поэтому в Справочнике термодинамические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (газ) не рассматриваются. Для того чтобы иметь возможность проводить расчеты состава продуктов испарения окиси алюминия во II томе Справочника [табл. 293 (II)] даны значения констант равновесия реакции



тепловой эффект которой составляет

$$\Delta H_0 = 725,455 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Вместе с тем нужно отметить, что если теплота сублимации окиси алюминия составляет 200 ккал/моль, то при температурах ниже  $2500^\circ \text{K}$  в окислительных условиях, например при испарении на воздухе,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будет основным продуктом испарения. Однако при температурах выше  $2500^\circ \text{K}$  основным продуктом испарения и в окислительных условиях станет  $\text{AlO}$ .

Исследования испарения окиси алюминия в окислительных условиях и экспериментальное определение ее теплоты сублимации являются весьма желательными.

**$\text{AlH}$  (газ).** Исследование преддиссоциации в спектре  $\text{AlH}$ , выполненное Герцбергом и Мунди [2037], приводит к значению энергии диссоциации, равному  $71,5$  ккал/моль. Поскольку на кривой потенциальной энергии состояния  $A^1\Pi$  имеется небольшой максимум, действительное значение энергии диссоциации  $\text{AlH}$  должно быть несколько меньше. Поэтому Гейдон [1668] рекомендует значение

$$D_0(\text{AlH}) = 67 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в настоящем Справочнике. С этим значением практически совпадает значение энергии диссоциации, оцененное на основании линейной экстраполяции колебательных уровней основного состояния  $\text{AlH}$  по постоянным, найденным Зеemanом и Риттером [4376]. Принятому значению энергии диссоциации соответствует

$$\Delta H_f^0(\text{AlH}, \text{газ}) = 60,132 \pm 5,2 \text{ ккал/моль.}$$

**$\text{AlF}$  (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней энергии основного состояния молекулы  $\text{AlF}$  по постоянным, принятым в настоящем Справочнике, приводит к значению  $D_0(\text{AlF}) = 101,48$  ккал/моль. Однако Велти и Барроу [4203] показали, что линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния молекул монофторидов элементов III группы приводит к значениям, которые составляют примерно 65% от величины энергии диссоциации этих молекул. Для  $\text{AlF}$  это дает  $D_0(\text{AlF}) \approx 152$  ккал/моль. Короткая графическая экстраполяция колебательных уровней возбужденного состояния  $A^1\Pi$  молекулы  $\text{AlF}$ , выполненная Барроу, Джонсом и Смитом [657], приводит к диссоциационному пределу, расположенному на  $58\,544 \text{ см}^{-1}$  выше уровня  $v=0$  состояния  $X^1\Sigma$ . Предполагая по аналогии с  $\text{GaF}$  и  $\text{InF}$ , что диссоциационный предел состояния  $A^1\Pi$  молекулы  $\text{AlF}$  соответствует диссоциации на  $\text{Al}(^2P_{3/2}) + \text{F}(^2P_{3/2})$ , авторы работы [657] получили  $D_0(\text{AlF}) = 167$  ккал/моль, что приблизительно на 12 ккал/моль превышает значение  $D_0(\text{AlF})$ , полученное в результа-

те исследований равновесий (см. ниже)<sup>1</sup>. Как отмечалось в работах [3540, 643], это расхождение может быть объяснено на основании предположения о существовании максимума на потенциальной кривой состояния А<sup>1</sup>П молекулы АIF. Подобное явление не является редким исключением, аналогичные максимумы наблюдались также на кривой состояния А<sup>1</sup>П молекулы АICl и на кривых состояний В<sup>3</sup>П молекул AgCl, AgBr и AgJ [2996].

Более точное значение теплоты образования и соответственно энергии диссоциации АIF было найдено в результате исследования равновесия реакции



Портер [3303а] провел масс-спектрометрический анализ состава продуктов этой реакции примерно при 950° К и установил, что ее основным газообразным компонентом является АIF.

Гросс, Кемпбелл, Кент и Леви[1863] нашли константу равновесия реакции (XXIV.6) при 1193° К. Реакция проводилась в графитовом сосуде, имевшем выход в виде тонкого капилляра. Одновременно из этого сосуда испарялся свинец. Анализ конденсата позволил установить отношение количеств алюминия и свинца, осевших на коллекторе, и вычислить парциальное давление АIF. Расчет с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических функций приводит к значению  $\Delta H_0 = 177,91 \pm 1,0$  ккал/моль для теплового эффекта этой реакции, чему соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{AlF}) = -59,2 \pm 1,0$  ккал/моль.

В работе Баймакова [81] на основании анализа кривых скорости потери веса тигля, в котором протекала реакция (XXIV.6), были установлены температуры, при которых давление паров АIF становилось равным определенной величине. По полученным таким образом пяти экспериментальным точкам (1287—1349°К) с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций было вычислено значение теплового эффекта этой реакции  $\Delta H_0 = 179,1 \pm 5,0$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_0(\text{AlF}) = -58,8 \pm 2,0$  ккал/моль.

Парциальные давления АIF, образующейся в результате реакции (XXIV.6), были измерены Уиттом и Барроу [4302] торзионным вариантом эффузионного метода (830—932° К). Реакция проводилась в эффузионном сосуде из углерода. По зависимости давления от температуры, полученной в двух наиболее надежных сериях опытов, Уитт и Барроу [4302] нашли значение теплового эффекта реакции (XXIV.6)  $\Delta H_0 = 173,7 \pm 2$  ккал/моль, или  $\Delta H^\circ f_0(\text{AlF, газ}) = -60,6 \pm 1,2$  ккал/моль. Расчет, основанный на вычисленных авторами [4302] значениях термодинамических функций АIF, привел к  $\Delta H_0 = 171,8 \pm 1,3$  ккал/моль. Пересчет результатов этих опытов с использованием термодинамических функций, принятых в настоящем Справочнике, приводит к близкому значению 171,2 ккал/моль, которому соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{AlF, газ}) = -61,4 \pm 1$  ккал/моль.

Семенкович [368а] измерил константы равновесия реакции (XXIV.6), используя метод переноса (1133—1473° К). Найденным парциальным давлениям АIF соответствует тепловой эффект реакции  $\Delta H_0 = 169,6$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_0(\text{AlF}) = -62$  ккал/моль.

Наиболее точные измерения константы равновесия (XXIV.6) были выполнены Уиттом и Барроу [4302]. Отдавая предпочтение этой работе, в Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_0(\text{AlF, газ}) = -61 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность принятого значения определяется в первую очередь погрешностью использованного в расчетах значения  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{AlF}_3, \text{кр.ст.})$ .

Принятому значению теплоты образования соответствует

$$D_0(\text{AlF}) = 155 \pm 2,2 \text{ ккал/моль,}$$

<sup>1</sup> В работе [657] наблюдались колебательные уровни состояния А<sup>1</sup>П вплоть до уровня  $v = 16$ , высота которого над уровнем  $v = 0$  основного состояния составляет 156,4 ккал/моль. Это значение при нормальной форме потенциальной кривой состояния А<sup>1</sup>П должно давать нижний предел  $D_0(\text{AlF})$ . Однако оно превышает примерно на 1,5 ккал/моль значение энергии диссоциации, полученное в результате исследований равновесия химических реакций, в которых участвует АIF.

что на 12 ккал/моль меньше значения, найденного графической экстраполяцией колебательных уровней состояния  $A^1\Pi$ .

**$AlF_2$  (газ).** В литературе отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие существование в парах фтористого алюминия молекул  $AlF_2$ . Масс-спектрометрические исследования состава продуктов испарения фтористого алюминия [3307a] и смеси алюминия с фтористым алюминием [3303a] показали присутствие большого количества ионов  $AlF_2^+$ . Однако эти ионы возникли при диссоциативной ионизации молекул  $AlF_3$ . Поэтому если в парах и имеется небольшое количество молекул  $AlF_2$ , то оно не могло быть обнаружено этим методом.

По аналогии с хлористым алюминием (см. стр. 782) предполагалось, что  $AlF_2$  входит в состав продуктов испарения фтористого алюминия. Принятое в Справочнике значение теплоты образования

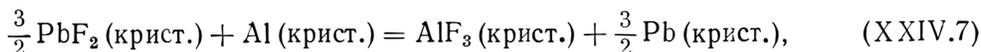
$$\Delta H^\circ_f (AlF_2, \text{газ}) = -173 \pm 10 \text{ ккал/моль}$$

было оценено методом, предложенным Карапетьянцем. Для оценки были использованы данные по теплотам образования  $AlF$ ,  $AlF_3$ ,  $AlCl$ ,  $AlCl_2$  и  $AlCl_3$ . Принятому значению соответствует

$$D_0 (AlF_2) = 285,5 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

**$AlF_3$  (крист.).** Вычисление теплоты образования трехфтористого алюминия на основании данных по теплотам растворения затруднено вследствие образования кристаллогидратов и нерастворимости безводного  $AlF_3$ . Полученные в работах [813, 3508, 4153] значения теплоты образования трехфтористого алюминия, основанные на термодимических циклах, включающих теплоты растворения, значительно расходятся между собой и весьма неточны, так как при их вычислении используются результаты грубых оценок. Наиболее точная оценка такого рода была выполнена Бруэром [1093], который оценил теплоту гидратации и энтропию  $AlF_3$  (крист.) и, используя данные по растворимости  $AlF_3$  [1470] и энтропии ионов [2564], нашел значение теплоты образования кристаллического трехфтористого алюминия  $\Delta H^\circ_f{}_{298,15} = -323 \pm 15 \text{ ккал/моль}$ .

В работе Гросса, Хеймана и Леви [1864] был измерен тепловой эффект реакции



равный  $\Delta H_{298,15} = -117,9 \text{ ккал/моль}$ . Всего было проведено шесть опытов. Исходные смеси содержали избыток алюминия. Анализ фторида свинца и продуктов реакции не производился (эти авторы не нашли удовлетворительной методики анализа), и расчеты опытов проводились в предположении, что реакция проходит полностью. Было обнаружено, что теплота реакции очень сильно зависит от метода высушивания исходного фторида свинца.

Скуратовым, Колесовым и Мартыновым [41] был повторно измерен тепловой эффект реакции (XXIV.7). Исследование было проведено в более широком интервале составов исходных смесей и в более разнообразных условиях проведения опытов (различные степени измельчения исходных веществ; различные материалы тиглей, содержавших реакцию смесь; разная степень уплотнения смеси и т. д.). В этой работе было проведено 24 измерения и найдена теплота реакции  $\Delta H_{298,15} = -117,7 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, результаты измерений теплового эффекта реакции (XXIV.7), полученные Гроссом, Хейманом и Леви [1864] и Скуратовым, Колесовым и Мартыновым [41], оказались в очень хорошем соответствии, несмотря на различия условий проведения опытов.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ_f{}_{298,15} (AlF_3, \text{крист.}) = -357 \pm 3 \text{ ккал/моль,}$$

вычисленное по результатам измерений теплового эффекта реакции (XXIV.7).

**$AlF_3$  (газ).** Состав паров  $AlF_3$  был исследован масс-спектрометрическим методом Портером и Целлером [3307a]. В этой работе было найдено, что основным компонентом пара является  $AlF_3$ . Количество димера  $(AlF_3)_2$  составляет около 2%, и, следовательно, при вычислении

теплоты сублимации фтористого алюминия образование димера можно не учитывать. Портер и Целлер нашли значение теплового эффекта реакции



равное  $\Delta H_{1000} = 48,0 \pm 4$  ккал/моль.

Давление насыщенных паров трехфтористого алюминия измеряли Ольбрих [3125] (метод пружинных весов, 1371—1567° К), Руфф и Ле-Буше [3559] (метод пружинных весов, 1367—1524° К), Нарышкин [305] (метод протока, 1108—1273° К), Евсеев, Пожарская, Несмеянов и Герасимов [13, 183] (метод Кнудсена, 980—1123° К), Гросс, Кемпбелл, Кент и Леви [1863] (совместное испарение со свинцом, 1193° К) и Уитт и Барроу [4302] (торзионный вариант эффузионного метода, 955—1063° К). По этим данным с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических свойств  $\text{AlF}_3$  в конденсированном и газообразном состояниях были вычислены значения  $\Delta H_{s_0}(\text{AlF}_3, \text{крст.})$ , равные соответственно  $71,5 \pm 0,6$ ;  $70,3 \pm 0,5$ ;  $71,3 \pm 1,0$ ;  $71,0 \pm 0,3$ ;  $69$  и  $71,0 \pm 0,2$  ккал/моль. За исключением измерения Гросса и др. [1863], результаты остальных измерений находятся в хорошем соответствии. Наиболее точные измерения были проведены Евсеевым и др. [13, 183] и Уиттом и Барроу [4302]. По зависимости давления  $\text{AlF}_3$  от температуры [уравнение (IV.14)] по данным [13, 183] было вычислено значение  $\Delta H_{s_0} = 81$  ккал/моль и по данным [4302]  $\Delta H_{s_0} = 71,54 \pm 0,6$  ккал/моль. Расхождение значений  $\Delta H_{s_0}$ , вычисленных двумя методами по данным [13, 183], свидетельствует об ошибках при определении зависимости давления паров  $\text{AlF}_3$  от температуры в этих работах.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{AlF}_3, \text{крст.}) = 71 \pm 1,5 \text{ ккал/моль},$$

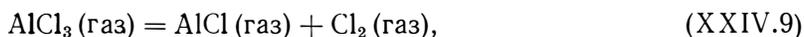
вычисленное по результатам измерений [13, 183, 4302]. Погрешность этого значения обусловлена большими погрешностями термодинамических функций, особенно  $\text{AlF}_3$  (газ), использованных при вычислениях. Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{AlF}_3, \text{газ}) = -284,517 \pm 3,3 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{AlF}_3) = 415,517 \pm 4 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{AlCl}$  (газ).** Исследование преддиссоциации в спектре молекулы  $\text{AlCl}$  приводит к диссоциационному пределу состояния  $A^1\Pi$ , соответствующему  $D_0(\text{AlCl}) = 119,7$  ккал/моль [2113]. Близкое значение  $123,4$  ккал/моль дает предел схождения колебательных уровней состояния  $A^1\Pi$ . Однако эти значения энергии диссоциации могут превышать истинное значение, поскольку на потенциальной кривой состояния  $A^1\Pi$  молекулы  $\text{AlCl}$  возможен максимум [643]. Линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $\text{AlCl}$ , так же как и для других двухатомных галогенидов элементов III группы, приводит к заниженному значению  $D_0(\text{AlCl}) = 84,2$  ккал/моль.

Более надежное значение энергии диссоциации  $\text{AlCl}$  может быть вычислено на основании исследований равновесий. Хейзе и Виланд [1984] исследовали спектры поглощения  $\text{AlCl}$ , образующегося в результате реакций

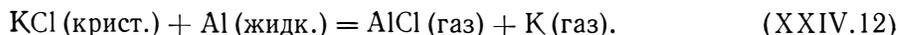
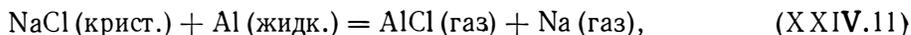


По зависимости интенсивности полос поглощения  $\text{AlCl}$  от температуры Хейзе и Виланд вычислили значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{AlCl}, \text{газ}) = -10,5 \pm 2$  ккал/моль. В работе Фостера, Расселла и Кокрана [1584] также были исследованы равновесия реакций (XXIV.9) и (XXIV.10). По литературным данным Фостер и др. приняли  $\Delta H^\circ f_0(\text{AlCl}, \text{газ}) = -13,85$  ккал/моль, вычислили парциальные давления  $\text{AlCl}$ , получающиеся в результате реакции (XXIV.9), и, сопоставляя их с измеренными интенсивностями спектра поглощения, нашли зависимость интенсивности спектра поглощения  $\text{AlCl}$  от парциального давления. Используя эту зависимость и измеренные экспериментально интенсивности спектра поглощения  $\text{AlCl}$  в продуктах реакции (XXIV.10), Фостер и др. нашли парциальные давления  $\text{AlCl}$ , образующейся в результате реакции (XXIV.10). Авторы [1584] установили, что полученные ими данные со-

гласуются с величиной  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}, \text{газ}) = -13,85 \text{ ккал/моль}$ , принятой в расчете. Однако для получения независимого значения  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl})$  эти данные не могут быть использованы.

По количеству алюминия, уносимого при пропускании над ним определенного объема паров  $\text{AlCl}_3$ , Расселл, Мартин и Кокран [3568] нашли значение константы равновесия реакции (XXIV.10), равное 0,0539 при  $1388^{\circ}\text{K}$  и давлении  $\text{AlCl}_3$  в 740 мм Hg. По этим данным с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических свойств компонентов реакции (XXIV.10) было вычислено значение  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}, \text{газ}) = -13,3 \text{ ккал/моль}$ .

Подробное исследование нескольких равновесий с участием  $\text{AlCl}$  было проведено Гроссом, Кемпбеллом, Кентом и Леви [1863]. Пропуская аргон, насыщенный при определенной температуре парами  $\text{AlCl}_3$ , через расплавленный алюминий и анализируя образующиеся продукты реакции, эти авторы нашли значения констант равновесия реакции (XXIV.10) в интервале температур  $1225\text{—}1278^{\circ}\text{K}$ . На основании этих данных и принятых в Справочнике значений термодинамических свойств компонентов реакции (XXIV.10) было вычислено  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}) = -11,8 \text{ ккал/моль}$ . Гросс и др. [1863] измерили также парциальные давления  $\text{AlCl}$ , получающегося при нагревании в специальном сосуде смеси металлического алюминия с  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ . В таких системах в состав газовой фазы, помимо паров  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , входили также продукты реакций



Равновесный пар отбирался из сосуда, и в нем определялось соотношение между  $\text{Al}$  и  $\text{NaCl}$  или соответственно  $\text{Al}$  и  $\text{KCl}$ . Используя хорошо известные давления паров  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , были найдены значения парциальных давлений  $\text{AlCl}$ . Пересчет результатов измерений Гросса и др. при помощи принятых в Справочнике значений термодинамических свойств компонентов этих реакций привел к значениям  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}, \text{газ})$ , равным  $-11,5 \text{ ккал/моль}$  (равновесие с  $\text{NaCl}$  (крист.),  $1053^{\circ}\text{K}$ ),  $-10,0 \text{ ккал/моль}$  (равновесие с  $\text{NaCl}$  (жидк.),  $1243^{\circ}\text{K}$ ) и  $-11,9 \text{ ккал/моль}$  (равновесие с  $\text{KCl}$  (крист.),  $1023^{\circ}\text{K}$ ).

В работе Хеймгартнера [1983] исследование равновесия (XXIV.10) было проведено в наиболее широком интервале температур ( $878\text{—}1383^{\circ}\text{K}$ ). В результате этой работы Хеймгартнер нашел значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{AlCl}, \text{газ}) = -10,28 \text{ ккал/моль}$ .

За исключением значения  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}, \text{газ})$ , полученного в работе [3568], все остальные значения достаточно хорошо совпадают. В Справочнике принимается среднее значение

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}, \text{газ}) = -11 \pm 0,8 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$D_0(\text{AlCl}) = 115,05 \pm 1,7 \text{ ккал/моль},$$

что на  $5\text{—}8 \text{ ккал/моль}$  меньше величин, найденных по диссоциационному пределу в спектре  $\text{AlCl}$ .

**$\text{AlCl}_2$  (газ).** Прямых экспериментальных данных, позволяющих установить наличие молекул  $\text{AlCl}_2$  в парах треххлористого алюминия, в литературе нет. Проведенное Портером и Целлером [3307a] масс-спектрометрическое исследование показало наличие большого количества ионов  $\text{AlCl}_2^+$ , получающихся при электронной бомбардировке паров треххлористого алюминия. Однако Портер и Целлер показали, что эти ионы образуются при диссоциативной ионизации молекул  $\text{AlCl}_3$ . Поэтому, если в состав продуктов испарения и входило некоторое количество  $\text{AlCl}_2$ , оно не могло быть обнаружено этим методом.

Хеймгартнер [1983] исследовал реакцию (XXIV.10) в интервале  $878\text{—}1383^{\circ}\text{K}$ . В рассмотренных выше работах [1863, 4198, 3568] эта же реакция исследовалась в значительно более узких интервалах температуры. Широкий интервал температуры позволил Хеймгартнеру установить, что результаты его исследования не могут быть объяснены, если принять, что в парах над смесью  $\text{Al}$  и  $\text{AlCl}_3$  содержатся только  $\text{AlCl}$  (газ) и  $\text{AlCl}_3$  (газ). Поэтому Хеймгартнер предположил, что в условиях его опытов образуется также  $\text{AlCl}_2$  (газ), и вычислил теплоту образования этого газа, равную  $-76 \text{ ккал/моль}$ .

Ранее Мишер [2904, 2905] по положению длинноволновой границы спектра паров  $\text{AlCl}_3$  нашел, что энергия связи  $D(\text{AlCl}_2 - \text{Cl})$  должна быть меньше  $106 \text{ ккал/моль}$ . Этому соответствует значение  $\Delta H^\circ_f(\text{AlCl}_2, \text{газ})$ , превышающее по абсолютной величине —  $62 \text{ ккал/моль}$ .

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ_{f_{298,15}}(\text{AlCl}_2, \text{газ}) = -76 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

найденное Хеймгартнером [1983]. Этому значению соответствует

$$D_0(\text{AlCl}_2) = 208,386 \pm 5,2 \text{ ккал/моль}.$$

$\text{AlCl}_3$  (крист.). В справочнике [3508] на основании данных по теплоте растворения алюминия в соляной кислоте [1056, 3534, 4367, 815, 3433] и по теплотам растворения треххлористого [3526]<sup>1</sup> и сернистого [4368] алюминия рекомендовано значение  $\Delta H^\circ_{f_{298,15}}(\text{AlCl}_3, \text{крист.}) = -166,2 \text{ ккал/моль}$ . Погрешность этого значения составляет  $1-1,5 \text{ ккал/моль}$  [1093, 267].

Симонсен [3720] определил значение теплоты образования  $\text{AlCl}_3$ , сжигая металлический алюминий в хлоре. Реакция проводилась в калориметрической бомбе при давлении хлора, равном  $7-8 \text{ атм}$ . Этим методом было найдено  $\Delta H^\circ_{f_{298,15}}(\text{AlCl}_3, \text{крист.}) = -167,5 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ .

Наиболее точное измерение теплоты образования хлористого алюминия было выполнено Кухлиным [1196]. В этой работе была измерена теплота растворения хлористого алюминия в растворе соляной кислоты. Используя измеренное в своей более ранней работе [1194] значение теплоты растворения металлического алюминия в соляной кислоте, Кухлин нашел для теплоты образования хлористого алюминия величину

$$\Delta H^\circ_{f_{298,15}}(\text{AlCl}_3, \text{крист.}) = -168,57 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение наиболее точно и принимается в Справочнике.

$\text{AlCl}_3$  (газ). Пары треххлористого алюминия в условиях опытов по измерению давления насыщенных паров состоят практически полностью из димеризованных молекул. Поэтому для вычисления значения теплоты сублимации треххлористого алюминия



необходимо знать значения констант равновесия реакции



Эти значения были вычислены Фишером, Ральфсом и Бенцем [1567] ( $605-869^\circ \text{K}$ ) и Смитсом и Мейерингом [3803] ( $669-816^\circ \text{K}$ ) на основании измерений плотности насыщенных паров треххлористого алюминия.

Наиболее точные измерения давлений насыщенных паров треххлористого алюминия были получены различными методами Фишером, Ральфсом и Бенцем [1567] ( $393-450^\circ \text{K}$ ), Тредуэллом и Тересеси [4015] ( $365-519^\circ \text{K}$ ), Смитсом и Мейерингом [3803] ( $420-482^\circ \text{K}$ ), Такахаси [3917] ( $390-424^\circ \text{K}$ ) и Данном и Грегори [1421] ( $295-323^\circ \text{K}$ ).

Экстраполируя значения констант равновесия реакции (XXIV.14), найденные в работах [1567], [3803], в область более низких температур, авторы Справочника вычислили значения  $P_{\text{AlCl}_3}$  и теплоты сублимации  $\text{AlCl}_3$  при  $0^\circ \text{K}$ , равные  $26,05$  [1567],  $25,93$  [4015],  $25,83$  [3803],  $26,17$  [3917] и  $26,6 \text{ ккал/моль}$  [1421]. Эти значения хорошо согласуются между собой, за исключением результатов, полученных Данном и Грегори [1421]. Однако измерения в работе [1421] были проведены при наиболее низких температурах, что потребовало более далекой экстраполяции значений констант равновесия реакции (XXIV.14), чем, по-видимому, и объясняется полученное отклонение.

<sup>1</sup> По теплоте растворения  $\text{AlCl}_3$  см. также работу Или и Уотса [1473].

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации хлористого алюминия в соответствии с уравнением реакции (XXIV.13), равное

$$\Delta H_{s_0}(\text{AlCl}_3, \text{ крист.}) = 26,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

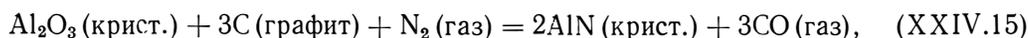
Погрешность этого значения определяется неточностью термодинамических функций хлористого алюминия в конденсированном состоянии и необходимостью экстраполяции значений констант равновесия (XXIV.14) к более низким температурам.

Принятому значению соответствуют

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}f_0(\text{AlCl}_3, \text{ газ}) &= -142,185 \pm 1,5 \text{ ккал/моль,} \\ D_0(\text{AlCl}_3) &= 303,335 \pm 2,1 \text{ ккал/моль,} \end{aligned}$$

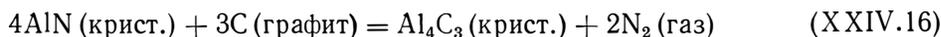
**AlN (крист.).** Нейман, Крёгер и Хеблер [3053] измерили теплоту взаимодействия металлургического алюминия с азотом. Найденное в этой работе значение теплоты образования нитрида алюминия  $\Delta H^{\circ}f_{298,15} = -57,4 \text{ ккал/моль}$  вошло в ряд справочников [2358, 3508]. Бруэр [1093] в обзоре термодинамических свойств нитридов рекомендовал несколько большую величину —  $64 \text{ ккал/моль}$ , вычисленную по данным из обзора Келли [2358].

Значение теплоты образования AlN может быть вычислено на основании определения констант равновесия реакций с его участием. Так, Сато [3592], основываясь на собственных измерениях теплоемкости нитрида алюминия и на данных Франкеля [1597] по равновесию реакции



нашел, что тепловой эффект этой реакции при  $298,15^\circ \text{K}$  составляет  $150,2 \text{ ккал}$ . Возможность побочных реакций с образованием легколетучих низших окислов алюминия снижает точность этой величины. Найденному тепловому эффекту соответствует теплота образования нитрида алюминия  $\Delta H^{\circ}f_{298,15} = -85 \text{ ккал/моль}$ . В работе Сато [3592] для теплоты образования AlN было найдено значение  $-74,7 \text{ ккал/моль}$ , значительно отличающееся от приведенного выше. Расхождение объясняется устаревшим значением теплоты образования окиси алюминия, использованным Сато в расчете.

Равновесие реакции



было исследовано Прескоттом и Хинке [3315] при температурах  $1700-1900^\circ \text{K}$ . Келли [2358] привел тепловой эффект этой реакции к стандартным условиям. Расчет теплоты образования нитрида алюминия по данным Прескотта и Хинке [3315] приводит к  $\Delta H^{\circ}f_{298,15} = -72 \text{ ккал/моль}$  [3211]. Это значение представляется более надежным по сравнению с вычисленным по данным Франкеля [1597], так как Прескоттом и Хинке [3315] для исследования было выбрано равновесие (XXIV.16), в котором исключались многие побочные процессы.

Нейгебауэр и Маргрейв [3049, 3051] определили теплоту образования нитрида алюминия методом прямого нитрирования. Порошок алюминия сжигался в калориметрической бомбе при давлении азота  $30 \text{ атм}$ . В этой работе было найдено значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{AlN, крист.}) = -76,47 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ .

Ма и др. [2738a] измерили теплоту сгорания нитрида алюминия в кислороде и вычислили значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{AlN, крист.}) = -75,6 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ . Значения, полученные в работах [3049, 3051] и [2738a], находятся в хорошем соответствии между собою. В Справочнике принимается

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{AlN, крист.}) = -76 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Значение, вычисленное на основании измерений Прескотта и Хинке [3315], в пределах возможных ошибок совпадает с принятым.

**AlN (газ).** В литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные, на основании которых можно было бы непосредственно вычислить энергию диссоциации молекулы AlN. Поскольку спектр и структура AlN также экспериментально не изучались, применение

различных полуэмпирических и теоретических соотношений, связывающих межатомное расстояние и силовую постоянную с энергией диссоциации, может привести лишь к весьма приближенному значению.

Маргрейв и Стапитанонда [2777], используя приближенное соотношение

$$D_0(MN) = U_g^\circ - I - A,$$

где  $U_g^\circ = \frac{e^2}{r}$  — энергия ионной связи,  $I$  — потенциал ионизации металла  $M$  и  $A$  — сродство к электрону атома азота  $N^1$ , получили для  $D_0(\text{AlN})$  два значения: 82 и 137 ккал/моль, соответствующие двум значениям межатомного расстояния  $r_{\text{Al-N}}$ , оцененным на основании ионных радиусов  $r_{N^-}$ , принятых равными 1,08 и 0,70 Å.

Расчет, основанный на принятых в Справочнике значениях  $r_{\text{Al-N}} = 1,68 \text{ \AA}$  и  $I(\text{Al}) = 138 \text{ ккал/моль}$ , приводит к значениям  $D_0(\text{AlN})$ , равным 86 и 60 ккал/моль, в зависимости от принятого значения  $A(N)$ , которое по данным [2769] равно — 26 ккал/моль, а по рекомендации Скиннера и Притчарда [3760] равно нулю.

В Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{AlN}) = 70 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

Этому значению соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{AlN, газ}) = 118,036 \pm 20 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{S_0}(\text{AlN, крист.}) = 192,830 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 229

Принятые значения (в ккал/моль) термодимических величин алюминия и его соединений

| Вещество                       | Состояние | $D_0$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|--------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Al                             | Крист.    | 75 500 <sup>a</sup>        | 0                    | 0                           | 0                           | 1065                           | 1094                           |
| Al                             | Газ       | —                          | 75 500               | 76 063                      | 76 060                      | 1628                           | 1654                           |
| Al <sup>+</sup>                | »         | 138 043 <sup>b</sup>       | 213 543              | 215 390                     | 215 411                     | 1456                           | 1481                           |
| Al <sub>2</sub>                | »         | 45 000                     | 106 000              | 106 035                     | 106 017                     | 2165                           | 2205                           |
| AlO                            | »         | 115 000                    | 19 487               | 19 466                      | 19 457                      | 2064                           | 2101                           |
| Al <sub>2</sub> O              | »         | 242 000                    | —32 013              | —32 407                     | —32 426                     | 2756                           | 2813                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Корунд    | 725 455 <sup>b</sup>       | —397 494             | —400 384                    | —400 400                    | 2300                           | 2394                           |
| AlN                            | Газ       | 67 000                     | 60 132               | 60 112                      | 60 100                      | 2037                           | 2071                           |
| AlF                            | »         | 155 000                    | —61 000              | —61 015                     | —61 025                     | 2087                           | 2125                           |
| AlF <sub>2</sub>               | »         | 285 500                    | —173 000             | —173 418                    | —173 430                    | 2720                           | 2775                           |
| AlF <sub>3</sub>               | Крист.    | 71 000 <sup>a</sup>        | —355 517             | —357 003                    | —357 000                    | 2688                           | 2777                           |
| AlF <sub>3</sub>               | Газ       | 415 517                    | —284 517             | —285 500                    | —285 513                    | 3192                           | 3265                           |
| AlCl                           | »         | 115 050                    | —11 000              | —10 955                     | —10 963                     | 2187                           | 2228                           |
| AlCl <sub>2</sub>              | »         | 208 386                    | —75 786              | —75 992                     | —76 000                     | 3012                           | 3074                           |
| AlCl <sub>3</sub>              | Крист.    | 26 000 <sup>a</sup>        | —168 185             | —168 588                    | —168 570                    | 3892                           | 4000                           |
| AlCl <sub>3</sub>              | Газ       | 303 335                    | —142 185             | —142 589                    | —142 593                    | 3891                           | 3977                           |
| AlN                            | Крист.    | 192 830 <sup>a</sup>       | —74 794              | —75 990                     | —76 000                     | 888                            | 924                            |
| AlN                            | Газ       | 70 000                     | 118 036              | 118 008                     | 117 998                     | 2055                           | 2092                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.

<sup>b</sup> Приведено значение потенциала ионизации атома алюминия.

<sup>в</sup> Приведено значение теплового эффекта реакции  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{крист.}) = 2\text{Al}(\text{газ}) + 3\text{O}(\text{газ})$  при 0°K.

<sup>1</sup> При расчете  $D_0(\text{AlN})$  Маргрейв и Стапитанонда принимали по данным работы [2769], что  $A = -26 \text{ ккал/моль}$ .

## БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(Be, BeO, BeH, BeF, BeF<sub>2</sub>, BeCl, BeCl<sub>2</sub>, BeN)

В настоящей главе рассматриваются термодинамические свойства бериллия и некоторых его простых соединений с кислородом, водородом, фтором, хлором и азотом. Более сложные соединения бериллия с этими элементами (BeH<sub>2</sub>, BeOH, Be(OH)<sub>2</sub>, Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и т. п.) не рассматриваются в первую очередь вследствие отсутствия в литературе данных об их строении и молекулярных постоянных. Можно предполагать, что большинство таких сложных молекул будут нестойкими при высоких температурах, и термодинамические расчеты, проводимые без учета их образования, будут приводить к результатам, близким к истинным. Однако делать такого рода прогнозы нужно с большой осторожностью, так как результаты последних масс-спектрометрических работ показывают, что во многих случаях наблюдается обратная картина — при высоких температурах в насыщенных парах сложные молекулы становятся относительно более стабильными. Так, при испарении окиси бериллия было обнаружено [1106], что при высоких температурах все большее значение приобретают полимерные молекулы (BeO)<sub>n</sub>. Кроме того, в восстановительных условиях важную роль может играть молекула Be<sub>2</sub>O [72]. Из продуктов испарения окиси бериллия в Справочнике рассматриваются только Be и BeO. Поэтому эти данные недостаточны для полного описания системы бериллий — кислород, они могут дать сведения только о количествах атомарного бериллия и окиси бериллия в парах.

В Справочник не включена также молекула Be<sub>2</sub>, так как энергия диссоциации этой молекулы, по-видимому, не превышает 16 ккал/моль<sup>1</sup> [1408], и она должна распадаться на атомы уже при сравнительно невысоких температурах. Нужно отметить, что в работе [72] были получены данные, согласно которым в области 1400—1550° К основным продуктом испарения бериллия является Be<sub>2</sub>, а одноатомный бериллий становится основным компонентом пара только выше температуры плавления (1556° К). Однако эти данные, по-видимому, ошибочны, так как могут быть объяснены только в случае D<sub>0</sub>(Be<sub>2</sub>) > 50 ккал/моль, что не может быть согласовано с результатами всех других исследований.

Из возможных компонентов системы бериллий—кислород—водород в Справочнике рассматриваются Be, BeO и BeH. В литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что в некоторых условиях в системе Be—O—H, помимо трех рассмотренных компонентов, могут существовать такие молекулы, как Be(OH)<sub>2</sub> и, может быть, BeOH [1865]. В связи с отсутствием данных о молекулярных постоянных и теплотах образования этих соединений они не рассматриваются в настоящем Справочнике.

В Справочнике рассматриваются четыре соединения бериллия с галогенами: BeF, BeF<sub>2</sub>, BeCl и BeCl<sub>2</sub>. Кроме этих соединений, в системах бериллий—галоген возможно присутствие димерных молекул (BeX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, которые не рассматриваются в настоящем Справочнике. По-видимому, эти соединения могут существовать только при невысоких температурах.

В Справочнике приведены термодинамические свойства BeN (газ). Нитрид бериллия в твердом состоянии — Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> обладает значительной термической стойкостью; по данным [1093] температура разложения составляет 2510° К. Поэтому приведенные в Справочнике данные не позволяют вычислять состав и термодинамические свойства системы бериллий—азот ниже указанной температуры.

<sup>1</sup> Низкие значения энергий диссоциации молекул элементов II группы обусловлены тем, что атомы этих элементов имеют замкнутую оболочку валентных электронов (s<sup>2</sup>), а образование молекул происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса и влияния возбужденных электронных состояний этих молекул.

## § 99. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Be.** Атом бериллия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2$ , которой соответствует один терм —  $^1S$ . При возбуждении одного  $2s$ -электрона атома Be образуется группа синглетных и триплетных термов, соответствующих конфигурации  $1s^2 2s ({}^2S)nl$  со значениями  $L = l$ . Ионизационный предел этой группы расположен на  $75\,192,29\text{ см}^{-1}$ , а первое возбужденное состояние  $2p\ ^3P^o$  — на  $21\,980\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния  $^1S$ . В табл. 230 приведены пять уровней энергии атома Be, учитывавшиеся при расчетах термодинамических функций и соответствующие переходу  $2s$ -электрона в  $2p$ - и  $3s$ -состояния. Более высокие уровни с энергиями возбуждения, превышающими  $56\,000\text{ см}^{-1}$ , могут не рассматриваться при последующих расчетах.

Таблица 230

Уровни энергии атома бериллия

| Номер уровня | Состояние                |       | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|-------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм  |                    |                           |
| 0            | $1s^2 2s^2$              | $^1S$ | 1                  | 0                         |
| 1            | $1s^2 2s 2p$             | $^3P$ | 9                  | 21980                     |
| 2            | $1s^2 2s 2p$             | $^1P$ | 3                  | 42565,3                   |
| 3            | $1s^2 2s 3s$             | $^3S$ | 3                  | 52082                     |
| 4            | $1s^2 2s 3s$             | $^1S$ | 1                  | 54677                     |

Энергии возбуждения синглетных уровней атома Be приняты по Мур [2941], триплетных — по Мур [2941] и работе Боцмана, Корлисса, Меггерса и Триса [882].

**BeO.** Основным электронным состоянием молекулы BeO является состояние  $X^1\Sigma^+$ . Полосы BeO занимают широкую область спектра — от далекого ультрафиолета до инфракрасной области. Наиболее полно в спектре испускания исследованы три системы полос: расположенные в инфракрасной области системы  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  [2051, 2538, 2520, 3946, 2521] и  $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$  [2521] и система полос  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ , расположенная в области  $4200\text{—}5700\text{ \AA}$  [742, 3487, 1963, 1964, 1309, 3945а, 2832, 2539, 2521, 2250]. Помимо перечисленных систем, в спектре BeO в области  $3600\text{—}2600\text{ \AA}$  наблюдалось большое число полос. Однако ввиду сложности структуры и значительного перекрывания различных систем, образованных этими полосами, анализ затруднен, и отнесение их остается в значительной степени неопределенным [742, 1114, 1115, 1969, 2521].

Результаты работ, посвященных исследованию спектра BeO, собраны и критически проанализированы в диссертации Лагерквиста [2521]. Лагерквист заново сфотографировал спектр BeO в области от  $2000$  до  $13\,600\text{ \AA}$ , измерил положения  $20\,000$  линий и выполнил тщательный анализ различных систем полос BeO. Источником возбуждения служила дуга, горящая в воздухе между электродами из металлического бериллия. На спектрографе с дисперсией  $1,2$  и  $0,5\text{ \AA/мм}$  исследовались ультрафиолетовые полосы и полосы систем  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  и  $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ .

В системе  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$  изучена тонкая структура 25 полос с  $v' \leq 11$ ,  $v'' \leq 9$ , в системе  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  — 26 полос с  $v' \leq 11$ ,  $v'' \leq 3$ , а в системе  $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$  идентифицировано 27 полос. Результаты анализа колебательной и вращательной структуры этих систем полос позволили Лагерквисту [2521] вычислить с большой точностью значения молекулярных постоянных BeO в состояниях  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi$  и  $B^1\Sigma$ , которые приводятся в табл. 231 и принимаются в настоящем Справочнике. Эти же постоянные BeO рекомендуются в книге [2020] и в справочнике [649].

Как отмечалось выше, большое число полос BeO расположено в ультрафиолетовой области спектра. Анализ этих полос, выполненный Бенгтссон-Кнаве [742], Харви и Беллом [1969], Чикконе [1114, 1115] и Лагерквистом [2521], показал, что некоторые ультрафиолетовые полосы связаны с переходом между состоянием  $A^1\Pi$  и синглетным состоянием, расположенным приблизительно на  $40\,000\text{ см}^{-1}$  выше состояния  $X^1\Sigma$ . Колебательные и вращательные постоянные BeO в этом состоянии, найденные Лагерквистом [2521], приводятся в табл. 231. Кроме того, в работах Чикконе [1114, 1115] и Лагерквиста [2521] показано, что ряд очень сложных по структуре ультрафиолетовых полос связан с переходом между

<sup>1</sup> В работе Лагерквиста [2521] на основании анализа возможных электронных конфигураций было показано, что наименьшей энергией обладает состояние  $^1\Sigma$  — самое низкое из электронных состояний, наблюдаемых в спектре испускания BeO. Недавно это заключение было подтверждено экспериментально Трешем, который наблюдал в спектре поглощения BeO полосы системы  $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$  [3988б].

Принятые значения молекулярных постоянных BeO, BeH, BeF, BeCl и BeN

| Молекула | Состояние          | $T_e$                  | $\omega_e$        | $\omega_e x_e$       | $B_e$             | $\alpha_1$           | $D_e \cdot 10^6$   | $r_e$             |
|----------|--------------------|------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
|          |                    | $см^{-1}$              |                   |                      |                   |                      |                    |                   |
| BeO      | $X^1\Sigma$        | 0                      | 1487,323          | 11,8297 <sup>a</sup> | 1,6510            | 0,0190               | 8,198 <sup>b</sup> | 1,3310            |
|          | $A^1\Pi$           | 9 405,61               | 1144,238          | 8,4145 <sup>b</sup>  | 1,3661            | 0,01628 <sup>г</sup> | 7,79 <sup>д</sup>  | 1,4632            |
|          | $B^1\Sigma$        | 21 253,95              | 1370,817          | 7,7455 <sup>e</sup>  | 1,5758            | 0,0154               | 8,41 <sup>ж</sup>  | 1,3623            |
|          | $D^3$              | 39 120,1               | 1081,8            | 9,1                  | 1,31              | 0,01                 | —                  | 1,49              |
| BeH      | $X^2\Sigma$        | 0                      | 2058,5            | 35,5 <sup>и</sup>    | 10,308            | 0,300                | 980                | 1,297             |
|          | $A^2\Pi$           | 20 027,9 <sup>к</sup>  | 2087,7            | 39,9 <sup>и</sup>    | 10,470            | 0,329                | 1020               | 1,287             |
| BeF      | $X^2\Sigma$        | 0                      | 1265,61           | 9,234 <sup>л</sup>   | 1,4877            | 0,01685              | 8,225 <sup>м</sup> | 1,357             |
|          | $A^2\Pi$           | 33 234,16 <sup>н</sup> | 1171,36           | 8,523 <sup>o</sup>   | 1,41865           | 0,01610              | 8,301              | 1,390             |
| BeCl     | $X^2\Sigma$        | 0                      | 846,43            | 5,15 <sup>п</sup>    | 0,8 <sup>р</sup>  | —                    | —                  | 1,71 <sup>с</sup> |
|          | $A^2\Pi$           | 27 972,76 <sup>т</sup> | 821,03            | 5,01 <sup>у</sup>    | 0,8 <sup>р</sup>  | —                    | —                  | 1,71 <sup>с</sup> |
| BeN      | $X^2\Sigma^{\Phi}$ | 0                      | 1500 <sup>х</sup> | —                    | 1,57 <sup>х</sup> | —                    | —                  | 1,40 <sup>х</sup> |

<sup>a</sup>  $\omega_e y_e = 0,02235 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>b</sup>  $\beta_1 = +0,0096 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ,  $F_v = [12,5 - 1,1(v + 1/2)] \cdot 10^{-12}$ .

<sup>b</sup>  $\omega_e y_e = 0,03389 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $\alpha_2 = 0,000055 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>д</sup>  $\beta_1 = 0,044 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>e</sup>  $\omega_e y_e = -0,00027 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>ж</sup>  $\beta_1 = 0,07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ,  $F_v = [27 - 2(v + 1/2)] \cdot 10^{-12}$ .

<sup>з</sup> Тип этого состояния точно не установлен. Бенгтссон-Кнаве [742] и Харви и Белл [1969] полагают, что  $D$ -состояние является состоянием  $^1\Pi$ ; Лагерквист [2521] считает, что это состояние может быть также состоянием  $^1\Sigma$  или  $^1\Delta$ .

<sup>и</sup>  $\omega_e y_e = -0,5 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>к</sup>  $A = 2,14 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>л</sup>  $\omega_e y_e = 0,02259 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>м</sup>  $\beta_1 = 0,0290 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>н</sup>  $A = -16,46 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>o</sup>  $\omega_e y_e = -0,00497 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>п</sup>  $\omega_e y_e = 0,0205$ ,  $\omega_e z_e = -0,0000582 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>р</sup> Приведено значение  $B_0$ .

<sup>с</sup> Приведено значение  $r_0$ .

<sup>т</sup>  $A = 25 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>у</sup>  $\omega_e y_e = -0,0368 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>ф</sup> Принято на основании правил корреляции.

<sup>х</sup> Оценка.

состоянием  $A^1\Pi$  и триплетным состоянием BeO. Так как до настоящего времени анализ этих полос не выполнен, энергия возбуждения и тип триплетного состояния неизвестны.

Следует отметить, что на основании результатов анализа возмущений в системах  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  и  $B^1\Sigma - X^1\Sigma$  Лагерквист [2521] считает возможным существование еще двух электронных состояний BeO с энергиями порядка 11 000 и 26 000  $см^{-1}$ , которые в спектре BeO не обнаружены.

**BeH.** Основным электронным состоянием молекулы BeH является состояние  $X^2\Sigma^1$ . В спектре испускания молекулы BeH идентифицированы только две системы полос: система  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ , расположенная в области от 4800 до 5600 Å [4181, 3229, 741, 3135], и система

<sup>1</sup> Это утверждение основано лишь на теоретическом анализе возможных электронных конфигураций и соответствующих им электронных состояний молекулы BeH, поскольку спектр поглощения BeH не наблюдался.

${}^2\Pi^* \rightarrow X^2\Sigma$ , расположенная в области 1880—1960 Å [4181, 4182]. Спектр поглощения ВеН не наблюдался. Наиболее полный анализ колебательной и вращательной структуры системы  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  выполнен Ольссоном [3135]. Полосы ВеН в работе [3135] были получены в спектре дуги с бериллиевыми электродами, горячей в атмосфере водорода. Спектр регистрировался в первом и втором порядках решетки (дисперсия равна, соответственно, 1,8 и 0,9 Å/мм). Анализ девяти полос, составляющих секвенции  $\Delta v = 0, -1$  ( $v'' \leq 4, v' \leq 4$ ), позволили Ольссону [3135] определить значения колебательных и вращательных постоянных ВеН в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ . Найденные Ольссоном постоянные принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 231. Эти же значения молекулярных постоянных ВеН в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  рекомендуются в справочнике [649] и в монографии Герцберга [2020].

Ультрафиолетовая система полос ВеН ( ${}^2\Pi^* - X^2\Sigma$ ) изучена значительно хуже, чем система  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ . В работе Уотсона и Хамфрис [4182] в результате анализа трех полос этой системы найдены приближенные значения молекулярных постоянных ВеН в состоянии  ${}^2\Pi^*$ . Поскольку энергия возбуждения состояния  ${}^2\Pi^*$  превышает  $50\,000\text{ см}^{-1}$  ( $T_e \sim 50\,934\text{ см}^{-1}$ ), это состояние не включено в табл. 231.

По аналогии с другими молекулами гидридов щелочноземельных металлов можно ожидать, что между двумя состояниями  ${}^2\Pi$  ( $A^2\Pi$  и  ${}^2\Pi^*$ ) расположено состояние  $B^2\Sigma$  с энергией возбуждения меньшей, чем у состояния  ${}^2\Pi^*$ . Оценка по методу Шифрина (см. стр. 53) приводит к значению  $T_e$  для состояния  $B^2\Sigma$ , равному  $26\,000 \pm 4000\text{ см}^{-1}$ .

**ВеF.** Основным электронным состоянием молекулы ВеF является состояние  $X^2\Sigma$ . В спектре ВеF наблюдалась только одна система полос, расположенная в области 3400—2800 Å. Спектр поглощения паров ВеF наблюдал Фаулер [1587] при нагревании ВеF<sub>2</sub> в печи Кинга до температуры 2000° С.

Впервые полосы этой системы были получены Датта [1266] в спектре угольной дуги, содержащей ВеF<sub>2</sub>. Спектр регистрировался в первом порядке на спектрографе с вогнутой решеткой (дисперсия 5,5 Å/мм). На основании анализа результатов измерений спектрограмм, полученных Датта [1266], Малликен [2974] показал, что полосы связаны с переходом  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , и нашел уравнение, описывающее положения кантов пяти групп полос, составляющих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1$  и  $\pm 2$ . Шестая группа полос, расположенная в области 3347—3392 Å, в схему Малликена не укладывалась. Поэтому Джевонс [2251] вновь получил и проанализировал систему полос ВеF. В спектре, возбуждаемом в дуге и сфотографированном на кварцевом спектрографе (дисперсия 6—4 Å/мм в области 3500—3000 Å), были измерены волновые числа кантов  $Q_1$ -ветвей полос с  $v'$  и  $v'' \leq 8$  и волновые числа кантов  $R_1$ - и  $R_2$ -ветвей полос с  $v', v'' \leq 13$ . В результате обработки полученных данных Джевонс нашел частоты колебаний и постоянные ангармоничности ВеF в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  ( $\omega_e = 1265,62, \omega_e x_e = 9,12, \omega_e' = 1172,58, \omega_e' x_e' = 8,78$  и  $T_e(A^2\Pi) = 33\,233,6\text{ см}^{-1}$ ). Эти значения постоянных рекомендуются в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Для определения энергии диссоциации ВеF Татевский, Туницкий и Новиков [414] снова исследовали колебательную структуру полос ВеF. Спектр фотографировался на спектрографе ДФС-3 (дисперсия 2 Å/мм). Так как в качестве источника возбуждения использовались газоразрядные трубки, работающие в стационарном и импульсном режимах, полосы ВеF имели слабо развитую тонкую структуру, что позволило идентифицировать гораздо большее число полос, чем в работе Джевонса [2251]. Анализ, проведенный по кантам  $Q_1$ -ветвей полос с  $v' \leq 15$  и  $v'' \leq 17$ , позволил получить колебательные постоянные ( $\omega_e, \omega_e x_e$  и  $\omega_e y_e$ ), которые описывают положения кантов экспериментально наблюдаемых полос лучше, чем постоянные, найденные Джевонсом. Эти постоянные принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 231.

Тонкая структура трех наиболее интенсивных полос системы  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  была исследована Дженкинсом [2229]. Полосы 0—0, 1—0 и 0—1 были получены в спектре угольной дуги, содержащей ВеF<sub>2</sub>, и сфотографированы во втором порядке на спектрографе с вогнутой решеткой (дисперсия 0,97 Å/мм). В результате анализа структуры полос Дженкинс получил для постоянной спин-орбитальной связи  $A$  в состоянии  $A^2\Pi$  два значения: +22,10 и —16,46  $\text{см}^{-1}$ . Благодаря недостаточному разрешению линий с малыми  $J$  оказалось невозможным сделать однозначный выбор между этими величинами. Рассматривая относительные значения  $\Lambda$ -удвое-

ния в  $F_1$  и  $F_2$  сериях термов состояния  $^2\Pi$ , Дженкинс [2229] предположил, что состояние  $A^2\Pi$  является нормальным состоянием  $^2\Pi$ , с постоянной связи  $A = 22,10 \text{ см}^{-1}$ . Позднее Малликен [2980] на основании более детального рассмотрения зависимости величины  $\Lambda$ -удвоения от  $J$  пришел к выводу, что состояние  $A^2\Pi$  является обращенным с постоянной  $A = -16,46 \text{ см}^{-1}$ . Найденные в работе Дженкинса [2229] вращательные постоянные  $\text{BeF}$  в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 231. Эти же значения вращательных постоянных рекомендуются в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649].

**BeCl.** В спектре  $\text{BeCl}$  наблюдалась только одна система полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , расположенная в области 3686—3468 Å. Эмиссионный спектр  $\text{BeCl}$  изучался в работах Фредриксона и Хогана [1603] и Новикова и Туницкого [321]; спектр поглощения  $\text{BeCl}$  не исследовался. Сопоставление спектра и наблюдаемых электронных состояний молекулы  $\text{BeCl}$  со спектрами и электронными состояниями молекул  $\text{BeF}$ ,  $\text{MgF}$ ,  $\text{MgCl}$  и  $\text{CaCl}$ , для которых наблюдался спектр поглощения и известен тип основного электронного состояния, позволяет предполагать, что основным электронным состоянием молекулы  $\text{BeCl}$  является состояние  $X^2\Sigma^+$ .

Впервые спектр молекулы  $\text{BeCl}$  был получен Фредриксоном и Хоганом [1603]. Источником возбуждения спектра служила бериллиевая дуга, горящая в атмосфере хлора. Спектр регистрировался в третьем и четвертом порядках 21-футовой решетки. Анализ структуры полос показал, что они связаны с электронным переходом  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , а тип связи в состоянии  $^2\Pi$  является промежуточным между случаями Гунда  $a$  и  $b$ . В результате анализа колебательной структуры, проведенного по кантам  $Q_1$ -ветвей полос с  $v'$  и  $v'' \leq 3$ , Фредриксон и Хоган нашли колебательные постоянные  $\text{BeCl}$  в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_e'' = 846,58$ ,  $\omega_e'x_e'' = 5,11$ ,  $\omega_e' = 824,19$ ,  $\omega_e'x_e' = 6,03$ . Эти постоянные рекомендуются в справочнике [649] и в книге Герцберга [2020]. Позднее Новиков и Туницкий [321] вновь исследовали спектр испускания  $\text{BeCl}$  при возбуждении в газоразрядной импульсной трубке. Спектр регистрировался на спектрографе ДФС-3 (дисперсия 2 Å/мм, разрешающая сила 144 000). Анализ 40 полос молекулы  $\text{BeCl}^{35}$  и 26 полос молекулы  $\text{BeCl}^{37}$ , образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2$  с  $v'$  и  $v'' \leq 10$ , позволил авторам [321] найти значения колебательных постоянных  $\text{BeCl}$  в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , которые, хотя и незначительно отличаются от постоянных, найденных Фредриксоном и Хоганом [1603], лучше описывают положения кантов исследованных полос. Найденные в работе [321] значения колебательных постоянных принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 231<sup>1</sup>.

Полный анализ вращательной структуры полос  $\text{BeCl}$  до настоящего времени выполнить не удалось, так как даже в четвертом порядке 21-футовой решетки из-за наложения полос линии в различных ветвях полос не смогли быть идентифицированы. В результате измерения положения нескольких линий вблизи кантов  $^5R_{21}$ - и  $R_1$ -ветвей 0—0 полосы и наблюдения слабого канта, относящегося к молекуле  $\text{BeCl}^{37}$  и расположенного на расстоянии  $0,98 \text{ см}^{-1}$  от канта  $^5R_{21}$ -ветви 0—0 полосы  $\text{BeCl}^{35}$ , Фредриксон и Хоган [1603] вычислили значения вращательных постоянных для нулевых колебательных уровней состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ :  $B_0'' \sim 0,8$  и  $B_0' \sim 0,8 \text{ см}^{-1}$ . Эти значения вращательных постоянных, которые нужно рассматривать лишь как приближенные, принимаются в Справочнике и приводятся в табл. 231.

Оценка межатомного расстояния в  $\text{BeCl}$  на основании сопоставления значений  $r_{\text{Be-F}}$  в  $\text{BeF}$  и  $\text{BeF}_2$  и  $r_{\text{Be-Cl}}$  в  $\text{BeCl}_2$  приводит к значению  $r_{\text{Be-Cl}} = 1,71 \pm 0,05 \text{ Å}$ . Это позволяет оценить возможную погрешность в значении  $B_0$ , найденном Фредриксоном и Хоганом [1603], равной  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить, что в работе Паркера [3187] сообщалось о появлении в спектре дуги, содержащей соли бериллия, системы полос  $^2\Pi - ^2\Sigma$ , расположенной в желто-зеленой области спектра и отнесенной автором к молекуле  $\text{BeCl}$ . Сравнение колебательных постоянных, найденных Паркером [3187] ( $\omega_e'' = 551,5$ ,  $\omega_e'x_e'' = 6,2$ ,  $\omega_e' = 540,0$ ,  $\omega_e'x_e' = 7,1 \text{ см}^{-1}$ ), с постоянными  $\text{BeCl}$ , вычисленными в работах Фредриксона и Хогана [1603] и Новикова и Туницкого [321], показывает, что оба электронных состояния системы Паркера не иден-

<sup>1</sup> Третий коэффициент ангармоничности введен в выражение для  $G_0(v)$  состояния  $X^2\Sigma$  молекулы  $\text{BeCl}$  [321] для согласования энергии колебательных уровней с энергией диссоциационных пределов состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  (см. стр. 806).

тичны состояниям  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , изученным в работах [1603, 321]. Для выяснения природы этой системы в работе [321] был исследован спектр  $\text{BeCl}$  в области от 3000 до 6000 Å при возбуждении в газоразрядной трубке; поскольку при этом не были обнаружены полосы системы Паркера, можно сделать вывод о том, что эта система не принадлежит молекуле  $\text{BeCl}$ <sup>1</sup>.

**BeN.** Спектр молекулы  $\text{BeN}$  экспериментально не наблюдался. Поэтому в Справочнике была выполнена приближенная оценка молекулярных постоянных  $\text{BeN}$ .

Межатомное расстояние в молекуле  $\text{BeN}$  было оценено в результате сопоставления межатомных расстояний в двухатомных молекулах окислов и нитридов ряда элементов. Это сравнение показало, что межатомное расстояние в молекуле нитрида данного элемента на 0,04—0,07 Å больше, чем в молекуле соответствующего окисла. Основываясь на значении  $r_{\text{Be-O}} = 1,33 \text{ Å}$  [2521], в Справочнике принимается  $r_{\text{Be-N}} = 1,40 \pm 0,08 \text{ Å}$ . Принятому значению межатомного расстояния соответствует вращательная постоянная  $B_e$ , равная  $1,57 \pm 0,18 \text{ см}^{-1}$ , и частота нормального колебания  $\omega_e = 1500 \text{ см}^{-1}$ , вычисленная по соотношению Гуггенхеймера (см. стр. 55). Возможная погрешность в значении оцененной таким образом частоты составляет 20%. Принимаемые в настоящем Справочнике молекулярные постоянные  $\text{BeN}$  приведены в табл. 231. В соответствии с правилами корреляции принято, что основное состояние молекулы  $\text{BeN}$  является состоянием типа  $^2\Sigma$ .

**$\text{BeF}_2$ .** Электронографическое исследование структуры молекул паров фтористого бериллия, выполненное Акишиным, Спиридоновым и Соболевым [68], показало, что молекула  $\text{BeF}_2$  имеет линейную, симметричную структуру с межатомным расстоянием  $r_{\text{Be-F}} = 1,40 \pm 0,03 \text{ Å}$  и относится к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ . Следовательно молекула  $\text{BeF}_2$  должна иметь три основных колебания — симметричное и антисимметричное валентные колебания связей  $\text{Be-F}$  и дважды вырожденное деформационное колебание, связанное с изменением угла  $\text{FBeF}$ .

Попытки получить и идентифицировать спектр молекулы  $\text{BeF}_2$  впервые предпринимались в работах Прокофьева, Непорента, Ярославского и др. [28, 19, 29]. Для получения спектра  $\text{BeF}_2$  была сконструирована специальная установка, состоящая из высокотемпературной кюветы с нагревателем большой длины и инфракрасного спектрометра, позволяющего регистрировать спектр в области от 5000 до 250  $\text{см}^{-1}$ . В спектре поглощения паров  $\text{BeF}_2$  при  $T \sim 900\text{—}950^\circ \text{C}$  были получены две полосы с максимумами при 9,8  $\mu\text{к}$  ( $1020 \text{ см}^{-1}$ ) и 29  $\mu\text{к}$  ( $345 \text{ см}^{-1}$ ), отнесенные соответственно к частотам  $\nu_3$  и  $\nu_2$ . Однако авторы [29] отмечали, что исследованный образец фтористого бериллия содержал только 60%  $\text{BeF}_2$  и 40% различных примесей, анализ которых не проводился. Кроме того, авторы работы [29] подчеркивали, что вообще относить полосы поглощения при 9,8 и 29  $\mu\text{к}$  к поглощению газообразного фтористого бериллия можно лишь с осторожностью, так как в кювете всегда присутствовала конденсированная фаза в виде дыма, которая могла существенно исказить результаты измерений.

Значительно более достоверные данные о спектре  $\text{BeF}_2$  были получены Бюхлером и Клемперером [1002], которые детально исследовали инфракрасный спектр газообразного фторида бериллия. Необходимое для получения спектра поглощения давление паров  $\text{BeF}_2$  (около 100 мм рт. ст.) достигалось при нагревании  $\text{BeF}_2$  в печи Кинга до температуры около  $1000^\circ \text{C}$ . Спектр в области от 2300 до 700  $\text{см}^{-1}$  регистрировался на спектрометре Перкин — Эльмера с призмой из  $\text{KBr}$ . Авторы работы [1002] получили две интенсивные полосы поглощения с частотами 1520 и 825  $\text{см}^{-1}$ , которые они интерпретировали как полосы, связанные с антисимметричным ( $\nu_3$ ) и деформационным ( $\nu_2$ ) колебаниями соответственно. Найденные в работе [1002] значения частот  $\nu_2$  и  $\nu_3$  позволяют рассчитать, принимая  $f_{dd} = 0,1f_d$ , силовые постоянные молекулы  $\text{BeF}_2$ :  $f_d = 5,51 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,55 \cdot 10^5$  и  $f_{\alpha}/d^2 = 0,73 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Частота симметричного колебания  $\nu_1$ , соответствующая этим постоянным, равна 736  $\text{см}^{-1}$ . Если же предположить, согласно Бюхлеру и Клемпереру, что  $f_{dd} = 0$ , то  $f_d = 4,96 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $\nu_1 = 666 \text{ см}^{-1}$ . В Справочнике принимается округленное среднее из этих значений ( $\nu_1 = 700 \text{ см}^{-1}$ ) и предполагается, что возможная погрешность в нем не превышает 10%. Это

<sup>1</sup> В справочнике [649] отмечается, что найденные Паркером [3187] частоты колебаний слишком малы для такой молекулы, как  $\text{BeCl}$ .

значение вместе с найденными экспериментально частотами  $\nu_2$  и  $\nu_3$  приводится в табл. 232<sup>1</sup>. В той же таблице приведено значение момента инерции  $\text{BeF}_2$ , вычисленное по структурным параметрам, найденным Акишиным, Спиридоновым и Соболевым [68].

**$\text{BeCl}_2$ .** В результате электронографического исследования структуры хлористого бериллия Акишиным, Спиридоновым и Соболевым [68] было найдено, что молекула  $\text{BeCl}_2$  имеет линейную симметричную структуру с межатомным расстоянием  $r_{\text{Be-Cl}} = 1,75 \pm 0,03 \text{ \AA}$  и относится к точечной группе  $D_{\infty h}$ . Такая молекула должна иметь три нормальных колебания — симметричное и антисимметричное валентные колебания связей  $\text{Be-Cl}$  и дважды вырожденное деформационное колебание, связанное с изменением угла  $\text{ClBeCl}$ .

Впервые инфракрасный спектр паров  $\text{BeCl}_2$  в области от 200 до 2000  $\text{см}^{-1}$  исследовали Бюхлер и Клемперер [1001, 1002]. В спектре поглощения паров хлористого бериллия при температуре 500 °С были найдены четыре полосы поглощения с частотами 484, 608, 857 и 1113  $\text{см}^{-1}$ . При повышении температуры до 1000 °С в спектре оставались только две частоты: 1113 и 484  $\text{см}^{-1}$ . Авторы объясняли это тем, что при  $T = 500^\circ \text{C}$  хлористый бериллий присутствует в основном в виде димера [1093] (следовательно, частоты 857 и 608  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{Be}_2\text{Cl}_4$ ), а при повышении температуры в спектре наблюдаются лишь полосы, соответствующие колебаниям молекул мономеров  $\text{BeCl}_2$ .

Кроме спектра поглощения, в работе [1002] был изучен также спектр испускания  $\text{BeCl}_2$  при высокой температуре. В спектре испускания  $\text{BeCl}_2$  наблюдались только две полосы с максимумами при 1113 и 484  $\text{см}^{-1}$ , которые были получены в поглощении при  $T \sim 1000^\circ \text{C}$ . Высокочастотную полосу при 1113  $\text{см}^{-1}$  авторы работы [1002] отнесли к антисимметричному колебанию  $\nu_3$ , а частоту 484  $\text{см}^{-1}$  — к деформационному колебанию  $\nu_2$ .

Значениями  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , найденным в работе [1002] в предположении, что  $f_{dd} = 0,1 f_d$ , соответствуют силовые постоянные  $\text{BeCl}_2$  [уравнения (П4.29)]  $f_d = 3,24 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,32 \cdot 10^5$ ,  $f_{\alpha}/d^2 = 0,28 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  и частота симметричного колебания  $\nu_1 = 412 \text{ см}^{-1}$ . Силовая постоянная связи  $\text{Be-Cl}$ , рассчитанная по уравнениям поля валентных сил без учета постоянной взаимодействия связей [уравнения (П4.30)] на основании экспериментально найденной частоты  $\nu_3$ , равна  $f_d = 2,92 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Этому значению  $f_d$  соответствует  $\nu_1 = 375 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что Клемперер [2441], исследуя инфракрасный спектр поглощения молекул галогенидов цинка, кадмия и ртути в области частот антисимметричных колебаний, нашел значения частот  $\nu_3$  этих соединений и рассчитал силовые постоянные связей  $\text{M-X}$  ( $f_d$ )

Таблица 232

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{BeF}_2$  и  $\text{BeCl}_2$

| Молекула        | $\nu_1$          | $\nu_2(2)$ | $\nu_3$ | $I$  | $\sigma$ |
|-----------------|------------------|------------|---------|------|----------|
|                 | $\text{см}^{-1}$ |            |         |      |          |
| $\text{BeF}_2$  | 700              | 825        | 1520    | 12,4 | 2        |
| $\text{BeCl}_2$ | 400              | 484        | 1113    | 36,1 | 2        |

предполагая на основании результатов изучения спектров галогенидов ртути [2442], что силовые постоянные взаимодействия связей равны нулю. Сравнение с силовыми постоянными соответствующих двухатомных молекул привело к соотношению  $f_d(\text{MX}_2) / k_e(\text{MX}) = 1,3-1,4$  (для  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$ ) и около 2 (для  $\text{Hg}$ ), в то же время для  $\text{BeCl}_2$  на основании данных Бюхлера и Клемперера [1002] в предположении, что  $f_{dd} = 0$ , получаем  $f_d(\text{BeCl}_2) / k_e(\text{BeCl}) = 0,96$ . Поэтому для оценки частот колебаний трехатомных молекул галогенидов подгруппы

бериллия более целесообразно использовать соотношение между силовыми постоянными, аналогичное соотношению для других линейных трехатомных молекул ( $f_{dd} \sim 0,1 f_d$ ).

<sup>1</sup> В первом издании настоящего Справочника частоты  $\text{BeF}_2$  ( $\nu_1 = 750$ ,  $\nu_2 = 600$  и  $\nu_3 = 1550 \text{ см}^{-1}$ ) вычислялись по уравнениям (П4.29) в предположении, что силовая постоянная  $f_d$  равна силовой постоянной связи  $k_e$  в двухатомной молекуле  $\text{BeF}$  ( $k_e = 5,77 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а  $f_{dd} = 0,1 f_d$ . Деформационная постоянная  $f_{\alpha}/d^2$  оценивалась весьма грубо, аналогично оценке Степановым [393] деформационной постоянной  $\text{MgF}_2$ , и была принята равной  $0,40 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Однако уже результаты исследования спектра  $\text{BeCl}_2$  [1001] показали, что подобная оценка деформационной силовой постоянной дает заниженное значение.

Следует отметить, что оценка силовых постоянных деформационных колебаний молекул галогенидов элементов II группы, выполненная Берри [771] на основании использования ионной модели молекул, привела в случае  $\text{BeF}_2$  также к слишком низкому значению  $f_{\alpha}/d^2 = 0,46 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , в то время как значение этой постоянной, соответствующее экспериментально найденным частотам, составляет  $0,73 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Таким образом, с точностью до 10% можно рекомендовать для  $\nu_1$  округленное значение  $400 \text{ см}^{-1}$ . Это значение вместе с найденными экспериментально основными частотами  $\nu_2$  и  $\nu_3$  приводится в табл. 232<sup>1</sup>.

Следует отметить, что в работе Непорента, Гирина и др. [59] сообщалось, что в спектре поглощения паров  $\text{BeCl}_2$  при  $T \sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$  наблюдалась полоса с максимумом при  $12 \text{ мк}$  ( $833 \text{ см}^{-1}$ ). Сравнение с результатами работы [1002] показывает, что эта частота может быть связана с колебаниями димера  $\text{Be}_2\text{Cl}_4$ .

Приведенное в табл. 232 значение момента инерции  $\text{BeCl}_2$  рассчитано на основании структурных параметров, найденных в работе [68].

## § 100. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции бериллия и его соединений с кислородом, водородом, фтором, хлором и азотом в состоянии идеального газа были вычислены для температур от  $293,15$  до  $6000^\circ \text{K}$  по постоянным, принятым в § 99, и приведены в табл. 306, 308, 310, 312, 313, 315, 316 II тома Справочника. Различие постоянных изотопных модификаций молекул рассматриваемых соединений в расчетах не учитывалось. Постоянные межмолекулярного взаимодействия веществ, рассматриваемых в настоящей главе, неизвестны.

**Be.** Поступательные составляющие в значениях термодинамических функций одноатомного бериллия вычислялись по уравнениям (II.8) и (II.9) с  $A_\Phi = -0,7296$  и  $A_S = +4,2386$ , электронные составляющие — по уравнениям (II.20) и (II.21) на основании уровней энергии атома Be, приведенных в табл. 230. При температурах ниже  $4500\text{--}5000^\circ \text{K}$  точность вычисленных значений функций определяется только точностью принятых физических постоянных, и погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  не превышают  $0,003\text{--}0,005 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . При более высоких температурах погрешности увеличиваются из-за пренебрежения электронными состояниями с энергиями возбуждения выше  $55\,000 \text{ см}^{-1}$  и главным квантовым числом  $n \leq 11$ , но, так как вклад таких уровней мал, погрешность в значении  $S_{6000}^\circ$  не превышает  $0,02 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ .

Таблицы термодинамических функций атомарного бериллия вычислялись Кацем и Маргрейвом [2334] ( $T \leq 2000^\circ \text{K}$ ), Кольским и др. [2462] ( $T \leq 8000^\circ \text{K}$ ) и Сталлом и Зинке [3894] ( $T \leq 3000^\circ \text{K}$ ). Расхождения между значениями, приведенными в табл. 306 (II), и данными этих авторов, а также значениями, приведенными в первом издании Справочника, определяются только различием принятых в расчетах физических постоянных.

**BeO.** Термодинамические функции газообразной окиси бериллия, приведенные в табл. 308 (II), были рассчитаны по методу Гордона и Барнес на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 231. В связи с тем, что молекула BeO имеет два электронных состояния с низкими энергиями возбуждения (см. табл. 231), расчет значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  был выполнен по уравнениям (II.131) и (II.132). Поступательные составляющие в значениях этих функций вычислялись по соотношениям (II.8) и (II.9), составляющие электронных состояний  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi$  и  $B^1\Sigma$  — через величины  $M_i$ ,  $N_i$ , найденные по уравнениям (II.115) и (II.116). В табл. 233 приведены значения  $\theta$  и  $x$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), применявшиеся для расчета величин  $M_i$  и  $N_i$ . Там же приве-

<sup>1</sup> Поскольку ранее в литературе не было работ, посвященных исследованию спектра молекулы  $\text{BeCl}_2$ , в первом издании Справочника значения основных частот  $\text{BeCl}_2$  были рассчитаны на основании приближенных оценок силовых постоянных этой молекулы по уравнениям (II.29). При расчете силовой постоянной связи  $f_d$  в молекуле  $\text{BeCl}_2$  была принята равной силовой постоянной связи соответствующей двухатомной молекулы [ $k_e(\text{BeCl}) = 3,03 \cdot 10^5 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ ], а постоянная взаимодействия связей  $f_{dd}$  принималась равной  $0,1f_d$ . Значение деформационной постоянной  $f_a/d^2$  было принято равным  $0,17 \cdot 10^5 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$  на основании оценки по методике Степанова, примененной им для вычисления  $f_a/d^2$  для  $\text{MgF}_2$  [393]. В результате были найдены следующие значения частот  $\text{BeCl}_2$ :  $\nu_1 = 400$ ,  $\nu_2 = 380$  и  $\nu_3 = 1070 \text{ см}^{-1}$ . Значение частоты несимметричного колебания  $\nu_3$  хорошо согласуется со значением, найденным экспериментально, в то время как оцененное значение частоты деформационного колебания сильно занижено.

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных BeO, BeH, BeF, BeCl, BeN

| Вещество             | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0}{T} \cdot 10^6$ | $C_\Phi$            | $C_S$               |
|----------------------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
|                      | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | кал/моль·град       |                     |
| BeO X <sup>1</sup> Σ | 2139,5   | 7,9539         | 1,1508               | 1,32                 | 0,423496           | 4,23                       | 2,3140 <sup>a</sup> | 7,2819 <sup>a</sup> |
| A <sup>1</sup> Π     | 1646,0   | 7,3542         | 1,200                | 1,49                 | 0,511907           | 5,87                       | —                   | —                   |
| B <sup>1</sup> Σ     | 1974,9   | 5,6506         | 0,98185              | 0,995                | 0,433319           | 4,76                       | —                   | —                   |
| BeH                  | 2961,3   | 17,245         | 2,9477               | 9,55                 | 0,068436           | 13,20                      | -4,3643             | 2,5902              |
| BeF                  | 1820,9   | 7,296          | 1,14                 | 1,3                  | 0,46993            | 5,22                       | 2,5285              | 9,4830              |
| BeCl                 | 1217,8   | 6,072          | —                    | —                    | —                  | —                          | 5,1263              | 12,0818             |
| BeN                  | 2158,2   | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | 1,8250              | 8,7805              |

<sup>a</sup> Приведены значения  $A_\Phi$  и  $A_S$ .

дены значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$  в уравнениях (II.8) и (II.9). При вычислении значений  $M_i$  и  $N_i$  поправки на ограничение числа вращательных уровней в расчеты не вводились.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций окиси бериллия обусловлены тем, что принятые значения колебательных постоянных BeO мало пригодны для определения энергии высоких колебательных уровней основного состояния, а также тем, что у молекулы BeO существуют неизвестные в настоящее время электронные состояния с низкими энергиями возбуждения (см. стр. 788). При температурах до 3000—3500° К это не приводит к существенным ошибкам в вычисленных значениях функций (погрешности в значениях  $\Phi_T$  не превосходят 0,02 — 0,03 кал/моль·град). При более высоких температурах они должны быстро возрастать и могут достигать 0,1 — 0,3 кал/моль·град при 6000° К.

Значения термодинамических функций BeO, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны; другие расчеты таблиц термодинамических функций газообразной окиси бериллия в литературе не публиковались.

**BeH.** Термодинамические функции моногибрида бериллия, приведенные в табл. 309 (II), были рассчитаны по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] по постоянным, приведенным в табл. 231. Расчеты были выполнены без введения поправок на ограничение числа вращательных уровней основного электронного состояния BeH. В табл. 233 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, а также значения величин  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), использовавшиеся в расчетах. Поскольку молекула BeH имеет основное электронное состояние X<sup>2</sup>Σ, в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  были включены слагаемые  $R \ln 2$ . Составляющие возбужденного состояния A<sup>2</sup>Π молекулы BeH вычислялись по уравнениям (II.126) — (II.127), т. е. с учетом различия частот колебания и вращательных постоянных BeH в состояниях X<sup>2</sup>Σ и A<sup>2</sup>Π.

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций моногибрида бериллия обусловлены главным образом неточностью принятого метода расчета, в частности неучетом второй постоянной ангармоничности и пренебрежением необходимостью ограничения числа вращательных уровней молекулы BeH. Соответствующие ошибки при 3000° К равны 0,003 и 0,008 кал/моль·град, а при 6000° К — 0,05 и 0,4 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ . Общие погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  имеют порядок 0,02; 0,1 и 1 кал/моль·град. Значения термодинамических функций BeH, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Другие расчеты термодинамических функций BeH в литературе не публиковались.

**BeF.** Термодинамические функции BeF, приведенные в табл. 310 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] по постоянным, приведенным в табл. 231. При вычислении этих величин поправки на ограничение числа вращательных уровней энергии основного состояния  $X^2\Sigma$  в расчетах не учитывались. В табл. 233 приводятся значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162),  $\theta$  и  $x$  — для интерполяции по таблицам вспомогательных функций, а также коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138). Для учета мультиплетности основного состояния  $X^2\Sigma$  молекулы BeF в значения  $C_F$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ . Составляющие состояния  $A^2\Pi$  вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных BeF в основном и возбужденном состояниях. Благодаря высокой энергии возбуждения состояния  $A^2\Pi$  это упрощение не приводит к ошибкам при  $T \leq 6000^\circ\text{K}$ .

При  $T \leq 3000^\circ\text{K}$  погрешности вычисленных значений функций BeF не превышают 0,01 — 0,02 кал/моль·град в  $\Phi_T^*$ . При более высоких температурах погрешности возрастают из-за того, что при расчете по принятой методике не учитывается вторая постоянная ангармоничности, а колебательные уровни BeF, вычисленные без учета этой постоянной, сходятся значительно ниже диссоциационного предела (см. ниже, стр. 804). Соответствующая ошибка в значении  $\Phi_{6000}^*$  имеет величину порядка 0,05 кал/моль·град. Погрешности из-за пренебрежения поправками, учитывающими необходимость ограничения числа вращательных уровней энергии, благодаря большой величине энергии диссоциации BeF при  $T \leq 6000^\circ\text{K}$ , пренебрежимо малы.

Приведенные в первом и настоящем изданиях значения термодинамических функций BeF практически идентичны; другие расчеты термодинамических функций BeF неизвестны.

**BeCl.** Термодинамические функции BeCl, приведенные в табл. 313 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись в приближении модели жесткий ротатор — ангармонический осциллятор по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] и постоянным, принятым в предыдущем параграфе. Постоянные  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $q_0$  и  $d_0$  в уравнениях (II.137) и (II.138) при расчете были приняты равными нулю, так как значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения BeCl неизвестны. В табл. 233 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, а также значения величин  $\theta$  и  $x$  для вычисления составляющих ангармонического осциллятора. В связи с тем, что молекула BeCl имеет основное состояние  $X^2\Sigma$ , в значения  $C_F$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ ; составляющие состояния  $A^2\Pi$  молекулы BeCl вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия постоянных BeCl в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ .

При низких температурах основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций BeCl обусловлена неточностью принятого значения вращательной постоянной этой молекулы. Соответствующие ошибки в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$  равны примерно  $\pm 0,1$  кал/моль·град. При температурах выше  $1000^\circ\text{K}$  становятся существенными ошибки, связанные с неточностью принятого метода расчета, в частности с тем, что не учитывались центробежное растяжение, а также взаимодействие вращения и колебания молекулы BeCl. При  $6000^\circ\text{K}$  эти погрешности имеют величины порядка 0,1 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ . Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  оценивается в  $\pm 0,1$ ,  $\pm 0,2$  и  $\pm 0,3$  кал/моль·град соответственно.

Расхождения в значениях термодинамических функций BeCl, приведенных в первом и настоящем изданиях, обусловлены главным образом различием принятых колебательных постоянных молекулы BeCl; они не превышают 0,06 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^0$ . Сведений о других расчетах термодинамических функций этого газа в литературе нет.

**BeN.** Термодинамические функции нитрида бериллия, приведенные в табл. 316 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) и постоянным, принятым в предыдущем параграфе. Поскольку постоянные, характеризующие отклонения молекулы BeN от модели жесткий

ротатор — гармонический осциллятор, неизвестны, расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, т. е. величины  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в уравнениях (II.161) и (II.162) были приняты равными нулю. В табл. 233 приведены значения постоянных  $C_{\Phi}$  и  $C_S$  в этих уравнениях и величины  $\theta$  для расчета составляющих гармонического осциллятора. Поскольку в § 99 было принято, что основным состоянием BeN является состояние  ${}^2\Sigma$ , в значения  $C_{\Phi}$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ .

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций нитрида бериллия определяется отсутствием достоверных данных о молекулярных постоянных BeN, а при высоких температурах — приближенной методикой расчета. Погрешность из-за неточной оценки величины  $B_0$  составляет примерно  $\pm 0,9$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$ , а из-за неточности  $\omega_e$  — около  $\pm 0,03$ ,  $\pm 0,3$  и  $\pm 0,4$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно. Погрешности в этих значениях из-за неучета ангармоничности колебаний, центробежного растяжения и взаимодействия вращения и колебания молекулы BeN имеют порядок 0,01; 0,2 и 0,5 кал/моль·град, а из-за пренебрежения поправками на ограничение числа вращательных уровней BeN — около 0,4 кал/моль·град в  $\Phi_{6000}^*$ . Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_T^*$  составляет  $\pm 0,3$ ;  $\pm 1$  и  $\pm 2$  кал/моль·град при  $T = 298,15$ ; 3000 и 6000° К соответственно. Значения термодинамических функций нитрида бериллия, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Другие расчеты термодинамических функций BeN в литературе неизвестны.

**BeF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразных фтористого и хлористого бериллия, приведенные в табл. 312 (II) и 315 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 232. В табл. 234

Таблица 234

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных BeF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub>

| Вещество          | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C_{\Phi}$    | $C_S$   |
|-------------------|------------|------------|------------|---------------|---------|
|                   | град       |            |            | кал/моль·град |         |
| BeF <sub>2</sub>  | 1007,1     | 1187,0     | 2187       | 5,0516        | 12,0071 |
| BeCl <sub>2</sub> | 575,52     | 696,37     | 1601,4     | 8,7572        | 15,7127 |

приведены значения постоянных  $C_{\Phi}$  и  $C_S$  в уравнениях (II.241) и (II.242), а также значения величин  $\theta_i$ , по которым вычислялись составляющие гармонических осцилляторов.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций фтористого и хлористого бериллия обусловлены приближенным характером расчета (неучет ангармоничности колебаний и других эффектов), отсутствием экспериментальных данных о величине частот симметричных валентных колебаний обеих молекул и недостаточной точностью принятых значений других частот и моментов инерции.

Ошибки при  $T = 298,15^{\circ}$  К имеют величину порядка 0,1 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  и обусловлены неточностью определения длин связей в молекулах BeF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub>. Погрешности в значениях  $\Phi_{3000}^*$  для обоих газов имеют величины около 1 и 1,5 кал/моль·град соответственно (ошибки из-за ненадежности принятых значений  $\nu_1$  не превышают 0,2 кал/моль·град).

Расхождения между значениями термодинамических функций фтористого и хлористого бериллия, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены различием в основных частотах, использованных в расчетах, и достигают 0,6—0,9 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$ . В литературе отсутствуют указания о других расчетах термодинамических функций BeF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub>.

§ 101. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Be, BeO,  
BeF<sub>2</sub> И BeCl<sub>2</sub> В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции Be, BeO, BeF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях (табл. 305, 307, 311 и 314 II тома) вычислены по уравнениям (III.9) — (III.11) на основании термодинамических величин, приведенных в табл. 235. Ниже рассматривается выбор этих

Таблица 235

Принятые значения термодинамических величин бериллия и его соединений в твердом и жидком состояниях

| Вещество          | Состояние | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $S_{298,15}^{\circ}$ | $C_{P298,15}^{\circ}$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^a$ |                |                   | Интервал температуры<br>°К | $T_m$<br>°К | $\Delta H_m$<br>кал / моль |
|-------------------|-----------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
|                   |           | кал / моль                         | кал / моль · град    |                       | $a$                                  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ |                            |             |                            |
| Be                | Крист.    | 468                                | 2,28                 | 3,93                  | — <sup>б</sup>                       | —              | —                 | 298—1200                   | —           | —                          |
| Be                | »         | —                                  | —                    | —                     | 5,374                                | 1,38           | —                 | 1200—1556                  | 1556        | 3500                       |
| Be                | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 7,1                                  | —              | —                 | 1556—4400                  | —           | —                          |
| BeO               | Крист.    | 686                                | 3,37                 | 6,11                  | 8,69                                 | 3,62           | 3,25              | 298—1000                   | —           | —                          |
| BeO               | »         | —                                  | —                    | —                     | 10,70                                | 1,29           | —                 | 1000—2821                  | 2821        | 17000                      |
| BeO               | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,00                                | —              | —                 | 2821—6000                  | —           | —                          |
| BeF <sub>2</sub>  | Крист.    | 1900                               | 10,80                | 12,0                  | 11,98                                | 8,12           | 2,13              | 298—1076                   | 1076        | 4000                       |
| BeF <sub>2</sub>  | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 23,0                                 | —              | —                 | 1076—2300                  | —           | —                          |
| BeCl <sub>2</sub> | Крист.    | 2900                               | 15,0                 | 17,0                  | 13,86                                | 10,53          | —                 | 298—678                    | 678         | 3000                       |
| BeCl <sub>2</sub> | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 24,0                                 | —              | —                 | 678—1200                   | —           | —                          |

<sup>a</sup>  $C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2}$  (кал / моль · град).

<sup>б</sup> Табличные данные [1752].

величин по результатам экспериментальных исследований или приближенных оценок. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000 и 3000° К, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 236.

**Be.** Известны следующие полиморфные модификации бериллия: гексагональная плотноупакованная модификация (структурный тип Mg), устойчивая в широком интервале температур от 4 до 1523° К, и кубическая объемноцентрированная модификация (структурный тип  $\alpha$ -Fe), образующаяся, согласно данным Мартина и Мура [2784а], вблизи температуры плавления при 1523° К. При измерении энтальпии бериллия [208] полиморфное превращение не было замечено, в связи с чем оно не учитывалось при расчете термодинамических функций бериллия в настоящем Справочнике. (Указание на полиморфизм бериллия вблизи 4° К имеется в работе Гиндина и др. [152а].)

Келли [2364] на основании данных по теплоемкости бериллия, полученных Кристеску и Симоном [1221] (10—300° К), рекомендовал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 2,28 \pm 0,02$  кал/г-атом · град. Более точные измерения теплоемкости бериллия были проведены позднее Хиллом и Смитом [2074] (4—300° К, 150 измерений). Полученные ими данные в интервале 100—200° К лежат выше, а при других температурах — ниже кривой теплоемкости, полученной Кристеску и Симоном. Вычисленные Хиллом и Смитом значения  $S_{298,15}^{\circ} = 2,28 \pm \pm 0,02$  кал/г-атом · град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 468 \pm 4$  кал/г-атом принимаются в настоящем Справочнике.

На основании пяти работ по измерению энтальпии бериллия при высоких температурах Келли [2363] рекомендовал линейное уравнение, описывающее теплоемкость бериллия с точностью  $\pm 2\%$  в интервале 298—1300° К. В дальнейшем более надежные данные по энтальпии бериллия были получены Джиннингсом, Дугласом и Болл [1752] (273—1170° К) и Кантор, Красовицкой и Кисель [208] (619° К —  $T_m$ ).

При температурах вблизи  $1000^{\circ}\text{K}$  эти данные хорошо согласуются между собой (расхождения менее  $0,5\%$ ); при низких температурах более точны данные Джиннинга, Дугласа и Болл [1752], полученные при помощи ледяного калориметра, в то время как использованный в работе [208] массивный калориметр не был приспособлен к измерениям в этом интервале температур.

Термодинамические функции бериллия, приведенные в табл. 305 (II), в интервале  $298\text{—}1200^{\circ}\text{K}$  были рассчитаны по данным [1752] при помощи графического и численного интегрирования. В интервале от  $1200^{\circ}\text{K}$  до температуры плавления бериллия, равной  $1556^{\circ}\text{K}$  [3508], на основании значений  $C_{p,1200}^{\circ} = 7,03 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  [1752] и  $H_{1556}^{\circ} - H_{1200}^{\circ} = 2590 \text{ кал/г-атом}$  [208] для теплоемкости бериллия было составлено линейное уравнение (см. табл. 235)<sup>1</sup>.

Кантор, Красовицкая и Кисель [208] провели измерения энтальпии жидкого бериллия в интервале  $1566\text{—}2166^{\circ}\text{K}$  и вывели уравнение для теплоемкости

$$C_p^{\circ} = 5,926 + 0,568 \cdot 10^{-3}T + 4,314 \cdot 10^5 T^{-2},$$

согласно которому теплоемкость жидкого бериллия увеличивается с ростом температуры от  $6,99$  до  $7,27 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . Однако, поскольку найденные в работе [208] значения энтальпии бериллия имеют заметный разброс (в среднем около  $1\%$ ), в настоящем Справочнике для теплоемкости жидкого бериллия принимается постоянное значение  $C_p^{\circ} = 7,1 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  с возможной погрешностью  $\pm 0,2 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$ . Это же значение принималось при расчетах термодинамических функций бериллия при температурах выше  $2200^{\circ}\text{K}$ .

Теплота плавления бериллия по данным [208] равна  $3,57 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}$ . В Справочнике принимается значение  $\Delta H_{1556} = 3,50 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}$ , вычисленное по уравнениям для энтальпии твердого и жидкого бериллия, которые использовались в расчетах термодинамических функций бериллия.

Значения термодинамических функций бериллия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}4400^{\circ}\text{K}$ , приведены в табл. 305 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 236.

Значения термодинамических функций твердого и жидкого бериллия, приведенные в табл. 305 (II), заметно отличаются от значений, вычисленных в первом издании настоящего Справочника и в справочнике Сталла и Зинке [3894]. Расхождения при  $3000^{\circ}\text{K}$  достигают  $0,25$  и  $0,6 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  соответственно и обусловлены существенным уточнением теплоты плавления бериллия и теплоемкости жидкого бериллия в результате измерений, выполненных Кантор с сотрудниками [208].

**BeO.** Окись бериллия известна в виде гексагональной модификации (структурный тип вюртцита ZnS). Келли [2359] измерил теплоемкость окиси бериллия от  $55$  до  $293^{\circ}\text{K}$  и вычислил значение  $S_{298,15}^{\circ} = 3,37 \pm 0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , причем величина, найденная экстраполяцией ниже  $53^{\circ}\text{K}$ , составляет  $0,037 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Рассчитанная по данным [2359] величина  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 686 \pm 5 \text{ кал/моль}$ .

Энтальпия BeO при температурах до  $1200^{\circ}\text{K}$  измерялась Магнусом и Данцем [2734] ( $293\text{—}1175^{\circ}\text{K}$ ) и Родигиной и Гомельским [31] ( $364\text{—}1128^{\circ}\text{K}$ ). Данные этих авторов в пределах  $1\%$  согласуются между собой. Близки также уравнения для теплоемкости окиси бериллия, выведенные Келли [2363] по данным Магнуса и Данца [2734] и Родигиной и Гомельским [31] соответственно

$$C_p^{\circ} = 8,45 + 4,00 \cdot 10^{-3}T - 3,17 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\circ} = 8,69 + 3,62 \cdot 10^{-3}T - 3,25 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

<sup>1</sup> Согласно данным Мартина и Мура [2784a], температура плавления бериллия, очищенного зонной плавкой, равна  $1565^{\circ}\text{K}$ .

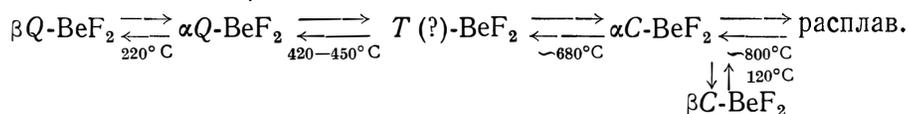
В Справочнике для вычисления термодинамических функций BeO до 1000° К принимается второе уравнение, поскольку оно основано на более точных экспериментальных данных.

Измерения энтальпии окиси бериллия при температурах выше 1200° К проводились Кандыбой, Кантор, Красовицкой и Фомичевым [17] (1169—2142° К, 22 измерения) и [15] (1208—2645° К, 25 измерений). Данные, полученные в работе [15], до 2300° имеют небольшой разброс (около 0,6%), при более высоких температурах (2377—2645° К) наблюдается некоторое увеличение разброса результатов измерений (до 2—3%). На основании значения  $H_{2300}^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = 23\,660 \text{ кал/моль}$  по данным [15], а также величин  $C_{p1000}^{\circ} = 11,99 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $H_{1000}^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = 6983 \text{ кал/моль}$  [31], авторами Справочника составлено линейное уравнение для теплоемкости BeO от 1000 до 2300° К (см. табл. 235). Это же уравнение принимается для расчета термодинамических функций окиси бериллия до температуры плавления, равной, согласно данным [208], 2821° К. Теплота плавления окиси бериллия, равная  $17 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ , была вычислена на основании приближенного значения энтропии плавления  $\Delta S_{2821} = 6 \pm 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , полученного сопоставлением энтропий плавления окислов щелочноземельных металлов. Величина теплоемкости жидкого BeO оценена равной  $16 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}^1$ .

Значения термодинамических функций окиси бериллия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—6000° К, приведены в табл. 307 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 236.

Расхождения между термодинамическими функциями окиси бериллия, приведенными в табл. 307 (II) и в первом издании настоящего Справочника, не превышают 0,2 и 0,3 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  и вызваны уточнением данных по теплоемкости BeO в результате работы [17].

**BeF<sub>2</sub>.** У фтористого бериллия установлены две кристаллические формы — гексагональная кварцеподобная и тетрагональная кристобалитоподобная<sup>2</sup>. При невысоких температурах термодинамически устойчивой является кварцеподобная форма (Q-BeF<sub>2</sub>), которая имеет полиморфное превращение при 220° С и плавится примерно при 580° С [321a]. Кристобалитоподобная форма (C-BeF<sub>2</sub>) является равновесной при температурах вблизи ее точки плавления (около 800° С). Однако при более низких температурах кристобалитоподобная форма BeF<sub>2</sub> вполне устойчива, имеет энантиотропное превращение вблизи 120° С с небольшой теплотой перехода (приблизительно 200 кал/моль по данным [273a]) и переходит в кварцеподобную форму BeF<sub>2</sub> только при длительном отжиге в интервале температур 300—400° С (см. [321a]). Согласно предположению Новоселовой [321a], при температурах от 420 до 680° С термодинамически равновесной является третья кристаллическая форма BeF<sub>2</sub> неизвестной структуры (возможно, аналогичной тридимиту, обозначается T-BeF<sub>2</sub>). Таким образом, вероятная схема полиморфных превращений BeF<sub>2</sub> следующая [321a]:



<sup>1</sup> После окончания расчетов термодинамических функций BeO была опубликована работа Кандыбы, Кантор, Красовицкой и Фомичева [204], в которой рекомендуются несколько иные значения коэффициентов для энтальпии и теплоемкости BeO:

$$C_p^{\circ} = 9,471 + 2,09 \cdot 10^{-3} T \quad (1200 - 2820^{\circ}\text{K}).$$

Это уравнение приводит к более низким значениям теплоемкости при 1200° К (на 2%) и к более высоким величинам  $C_p^{\circ}$  при высоких температурах (при 2800° К на 7%). Расхождения в значениях  $S_{2800}^{\circ}$  и  $\Phi_{2800}^*$  составляют 0,24 и 0,06 кал/моль·град соответственно.

По приведенным в работе [204] значениям энтальпии в интервале 2820—2840° К, которые относятся к образцу, частично расплавившемуся, можно найти нижнюю границу для теплоты плавления BeO, равную 15 ккал/моль.

<sup>2</sup> Об аналогии кристаллических форм и полиморфных превращений BeF<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> см. работы Новоселовой и сотрудинок [322, 230, 321a].

Ввиду того, что теплота образования фтористого бериллия определена только для кристобалитоподобной модификации, расчет термодинамических функций проводился именно для этой модификации  $\text{BeF}_2$ . Поскольку экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпии кристобалитоподобного  $\text{BeF}_2$  в литературе отсутствуют, его полиморфизм при расчете термодинамических функций не принимался во внимание.

Энтропия  $\text{BeF}_2$  при  $298,15^\circ \text{K}$  ( $S_{298,15}^\circ = 10,8 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) принята в Справочнике по оценке Карапетьянца [219] на основании разработанного им метода и известных значений  $S_{298,15}^\circ$  для  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaF}_2$ . Это значение было проверено оценкой по другим эмпирическим методам, предложенным Киреевым [224] (10,4), Дрозиним [180] (10,9), Веннером [127] (11,5), а также по методу Латимера [2565] с внесением эмпирической поправки (10,4  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ ). Величина  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1900 \pm 100 \text{ кал/моль}$  была оценена на основании сравнения соответствующих экспериментальных данных для  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CaF}_2$ .

Измерения энтальпии стеклообразного фтористого бериллия при высоких температурах проводили Родигина и Гомельский [31] ( $373\text{—}971^\circ \text{K}$ ) и Куцына, Кантор, Кандыба, Красовицкая и Фомичев [17] ( $477\text{—}1375^\circ \text{K}$ ). Между данными этих авторов имеется систематическое расхождение, составляющее около 5%, которое вызвано, по-видимому, различием фазового состояния исследованных образцов  $\text{BeF}_2$ . В Справочнике для твердого  $\text{BeF}_2$  принимаются данные Родигиной и Гомельского [31].

На основании значений  $C_{p,298,15}^\circ = 12,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ,  $H_{570}^\circ - H_{298}^\circ = 3873 \text{ кал/моль}$  и  $H_{971}^\circ - H_{298}^\circ = 11\,030 \text{ кал/моль}$ , полученных по данным [31], было составлено приведенное в табл. 235 уравнение для теплоемкости, которое использовалось при расчете термодинамических функций твердого  $\text{BeF}_2$  до температуры плавления  $1076^\circ \text{K}$  [3686]. Точность этого уравнения составляет приблизительно 5%, поскольку в работе [31] не исследовалось фазовое состояние образца  $\text{BeF}_2$  и не были учтены теплоты полиморфных превращений<sup>1</sup>.

Прямые определения теплоты плавления фтористого бериллия не проводились. Приближенное значение теплоты плавления  $\text{BeF}_2$  можно найти из значений теплот сублимации и испарения, вычисленных по зависимости давления насыщенного пара твердого и жидкого  $\text{BeF}_2$  от температуры. По данным Сенса, Снайдера и Клегга [3686], относящихся к сравнительно узким интервалам температур ( $1019\text{—}1055^\circ \text{K}$  и  $1094\text{—}1241^\circ \text{K}$ ), вычислены значения  $\Delta H_s = 56,6$ ,  $\Delta H_v = 50,91$  и  $\Delta H_m = 5,7 \text{ ккал/моль}$ . Данные других авторов по давлению пара твердого [434] и жидкого  $\text{BeF}_2$  [323] в более широком интервале температур ( $846\text{—}1376^\circ \text{K}$ ) приводят к существенно другим значениям:  $\Delta H_s = 52,0$ ,  $\Delta H_v = 48,0$  и  $\Delta H_m = 4,0 \text{ ккал/моль}$ . Принятое в Справочнике значение теплоты плавления  $\text{BeF}_2$   $\Delta H_m = 4,0 \text{ ккал/моль}$  может иметь погрешность приблизительно  $1\text{—}1,5 \text{ ккал/моль}$ . Соответствующая этому значению энтропии плавления  $\text{BeF}_2$ , равная  $3,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , меньше энтропии плавления  $\text{BeCl}_2$  ( $4,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ), что имеет место для фторидов и хлоридов других элементов II группы. В связи с этим оценка теплоты плавления  $\text{BeF}_2$ , выполненная Бруэром [1093], по-видимому, завышена, так как ей соответствует значение энтропии плавления  $6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Значение теплоемкости расплавленного фтористого бериллия выше  $1076^\circ \text{K}$  ( $C_p^\circ = 23,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) вычислено по результатам измерений энтальпии стеклообразного и жидкого  $\text{BeF}_2$  до  $1375^\circ \text{K}$  [17] (точность 5—10%). Это же значение использовалось в Справочнике для расчетов термодинамических функций  $\text{BeF}_2$  при более высоких температурах.

Значения термодинамических функций фтористого бериллия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}2300^\circ \text{K}$ , приведены в табл. 311 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 236.

Расхождения между термодинамическими функциями  $\text{BeF}_2$ , приведенными в табл. 311 (II) и в первом издании настоящего Справочника, при  $2000^\circ \text{K}$  достигают 1,7 и  $3,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi^*$  и  $S^\circ$ . Расхождения обусловлены тем, что в новом издании учтены последние экспериментальные данные по энтальпии  $\text{BeF}_2$  [17, 31].

<sup>1</sup> Значения  $H_T - H_{298,15}^\circ$  для веществ в кристаллическом и стеклообразном состояниях (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) отличаются друг от друга не более чем на 5—10%.

$\text{BeCl}_2$ . У хлористого бериллия, так же как и у  $\text{BeF}_2$ , имеется несколько полиморфных превращений (см. работу [267a]). Поскольку в литературе отсутствуют какие-либо данные по теплоемкости, энтальпии и теплотам превращения  $\text{BeCl}_2$ , при расчете термодинамических функций хлористого бериллия его полиморфизм не принимался во внимание.

Оценка значений  $S_{298,15}^\circ = 15,0 \pm 1$  кал/моль·град,  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 2900 \pm 200$  кал/моль и  $C_{p298,15}^\circ = 17,0$  кал/моль·град была проведена на основании соответствующих данных для хлоридов и окислов Be, Mg и Ca. Значение  $S_{298,15}^\circ$  вычислено по методу Карапетьянца [219] и подтверждено расчетами по приближенным методам Киреева [224] (16,0), Дрозина [180] (15,6) и Веннера [127] (14,5 кал/моль·град)<sup>1</sup>.

Теплоемкость  $\text{BeCl}_2$  в интервале от 298,15°K до температуры плавления 678° K [3508]<sup>2</sup> была оценена при помощи линейного уравнения, выведенного на основании значений  $C_{p298,15}^\circ = 17,0$  и  $C_{p678}^\circ = 21,0$  кал/моль·град (см. табл. 235).

Значение теплоты плавления  $\text{BeCl}_2$   $\Delta H_{m678} = 3$  ккал/моль вычислено из данных Ральфа и Фишера [3350] по давлению насыщенных паров твердого и жидкого  $\text{BeCl}_2$ . Ввиду невысокой точности этих измерений (см. стр. 807) приведенное значение имеет погрешность  $\pm 1$  ккал/моль. Теплоемкость жидкой  $\text{BeCl}_2$  оценена равной 24 кал/моль·град.

Значения термодинамических функций хлористого бериллия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—1200° K, приведены в табл. 314 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 236.

Таблица термодинамических функций кристаллического и жидкого  $\text{BeCl}_2$  [табл. 314 (II)] идентична с приведенной в первом издании настоящего справочника.

Таблица 236

Погрешности (в кал/моль·град) значений  $\Phi_T^*$   
бериллия и его соединений в твердом  
и жидком состояниях

| T°, K           | 298        | 1000       | 1500       | 2000      | 3000       |
|-----------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Be              | $\pm 0,02$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,07$ | $\pm 0,1$ | $\pm 0,25$ |
| BeO             | $\pm 0,02$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,07$ | $\pm 0,1$ | $\pm 0,25$ |
| $\text{BeF}_2$  | $\pm 0,5$  | $\pm 1,0$  | $\pm 1,5$  | $\pm 2,0$ | —          |
| $\text{BeCl}_2$ | $\pm 1,0$  | $\pm 2,0$  | —          | —         | —          |

## § 102. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием бериллия является **Be (крист.)**.

**Be (газ)**. Результаты измерений давления насыщенных паров бериллия, полученные Бауром и Бруннером [691] (метод определения температуры кипения, 1850—2331° K) и Шуманом и Гарреттом [3661, 3662] (метод испарения с поверхности, 1174—1336° K), недостаточно точные. Как показали Гулбрансен и Андрю [1883], в условиях опытов Шумана и Гарретта [3661, 3662] бериллий покрывался окисной пленкой, что приводило к существенному уменьшению измеряемого давления паров. В работе Баура и Бруннера [691] измеренные давления паров имеют неправильную зависимость от температуры. В связи с этим значения теплоты сублимации бериллия  $78,3 \pm 1,3$  и  $79,5 \pm 0,6$  ккал/г-атом, вычисленные по данным [691] и [3661, 3662], соответственно, оказались завышенными.

<sup>1</sup> Значение  $S_{298,15}^\circ = 21,5 \pm 2,5$  кал/моль·град для  $\text{BeCl}_2$ , определенное Кубашевским и Эвансом [2494] по методу Латимера [2565], по-видимому, ошибочно. Оценки энтропий соединений легких элементов при 298° K этим методом приводят обычно к сильно завышенным значениям.

<sup>2</sup> Ферби и Уилкинсон [1631a] для температуры плавления  $\text{BeCl}_2$  получили недавно значение 672° K.

Более надежное значение теплоты сублимации бериллия может быть найдено из измерений давления насыщенных паров, выполненных Холденом, Спейсером и Джонстоном [2105] и Гулбрансеном и Андрию [1883]. Результаты первой работы, проведенной на двух образцах бериллия (1172—1552° К, эффузионный метод и метод испарения с поверхности), привели к значениям  $\Delta H_{s_0} = 76,68 \pm 0,4$  и  $77,02 \pm 0,3$  ккал/г-атом соответственно для каждого образца. По данным Гулбрансена и Андрию, полученным методом испарения с поверхности на двух образцах бериллия (1103—1229° К), теплота сублимации бериллия равна  $77,18 \pm 0,23$  и  $77,08 \pm 0,2$  ккал/г-атом. В Справочнике принимается среднее из этих значений

$$\Delta H_{s_0}(\text{Be, крист.}) = 77 \pm 0,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

**BeO (крист.).** В работах Миленца и Вартенберга [2903], Муса и Парра [2945], Неймана, Крёгера и Кунца [3054] и Рота, Бёргер и Симонсена [3524] измерялась теплота сгорания бериллия в кислороде. В этих работах для теплоты образования окиси бериллия было найдено  $-135,9$ ,  $-134,5$ ,  $-145,4$  и  $-147,0$  ккал/моль соответственно. Однако недостаточная чистота исходных образцов бериллия, неполное их сгорание и одновременное сжигание веществ, облегчающих горение, снижают точность полученных в этих работах величин.

Значения теплоты образования окиси бериллия, вычисленные на основании измерений теплоты ее растворения в плавиковой кислоте [1173, 1174, 2810], не могут считаться точными [3524, 25], в частности, из-за того, что в этих работах тепловое значение калориметра вычислялось как сумма теплоемкостей всех составных частей калориметрической системы, что неверно для растворов.

Смирнов и Чукреев [385] измерили э. д. с. гальванического элемента, в котором протекала реакция  $\text{Be (крист.)} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 (\text{газ}) = \text{BeO (крист.)} + \frac{1}{2}\text{C (тв.)}$ . Найденная температурная зависимость э. д. с. дает возможность определить значение теплоты этой реакции  $\Delta H_{1134} = -93,9$  ккал/моль; ему соответствует  $\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{BeO, крист.}) = -141,1$  ккал/моль. Авторы [385] полагали, что в условиях их опытов (955—1313° К) реакция между  $\text{CO}_2$  и углеродом не имеет существенного значения. Однако термодинамические расчеты показывают, что в таких условиях окись углерода должна образовываться в больших количествах. Возможность побочных реакций снижает достоверность полученного авторами [385] значения.

Косгров и Снайдер [1184] определили теплоту сгорания чистого образца бериллия, причем использованный ими метод сжигания обеспечивал полное сгорание без добавок веществ, облегчающих горение. Полученное в этой работе значение теплоты образования окиси бериллия

$$\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{BeO, крист.}) = -143,1 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$$

принимается в Справочнике.

**BeO (газ).** Давление насыщенных паров окиси бериллия измеряли Эрвей и Зейферт [1495] и Белых и Несмеянов [315, 22]. В первой работе измерения проводились в интервале 2250—2413° К эффузионным методом с применением радиоактивного бериллия. Во второй работе измерения проводились как эффузионным методом (интегральный вариант), так и методом испарения с открытой поверхности. Специальным исследованием [22] было показано, что в интервале температур 2103—2573° К в эффузионной камере не происходит значительного восстановления окиси бериллия металлическим вольфрамом, из которого были сделаны эффузионные ячейки в работах [1495, 22]. Вычисление теплоты сублимации BeO по данным [1495, 22] в предположении, что окись бериллия испаряется в виде молекул BeO, приводит к значениям  $156,8 \pm 0,2$  и  $160,0 \pm 1$  ккал/моль, которым соответствуют энергии диссоциации BeO, равные 122 и 118 ккал/моль соответственно.

Однако проведенные авторами Справочника расчеты давления паров бериллия над окисью бериллия показали, что найденные в работах [1495, 22] давления насыщенных паров над окисью бериллия оказались равными или даже меньшими вычисленных парциальных давлений атомарного бериллия над окисью бериллия. Это свидетельствует о практически полной диссоциации окиси бериллия при испарении. Следовательно, значение теплоты сублимации окиси бериллия не может быть вычислено на основании измерений [1495, 315, 22].

Энергия диссоциации окиси бериллия и соответственно ее теплота сублимации могут быть получены на основании спектроскопических данных. Линейная экстраполяция уровней колебательной энергии в состоянии  $X^1\Sigma$ , выполненная по постоянным, приведенным в табл. 231, приводит к диссоциационному пределу, приближенно равному  $47\,500\text{ см}^{-1}$  ( $136\text{ ккал/моль}$ ). В предположении, что молекула  $\text{BeO}$  в состоянии  $X^1\Sigma$  диссоциирует на атомы  $\text{Be} (^1S) + \text{O} (^1D)$ , это дает  $D_0(\text{BeO}) = 90\text{ ккал/моль}$ .

Значительно более надежной является экстраполяция уровней состояния  $A^1\Pi$ , так как для этого состояния они известны для  $v \leq 25$  (в состоянии  $X^1\Sigma$  изучены уровни с  $v \leq 16$ ). Диссоциационный предел состояния  $A^1\Pi$  равен  $45\,500\text{ см}^{-1}$  ( $130\text{ ккал/моль}$ ). Корреляция электронных состояний  $\text{BeO}$  с состояниями  $\text{Be}$  и  $\text{O}$  свидетельствует [2521], что  $\text{BeO}$  в состояниях  $A^1\Pi$  и  $X^1\Sigma$  может диссоциировать на атомы  $\text{Be} (^1S)$  и  $\text{O} (^1D)$ . В связи с этим Лагерквист в работе [2523] рекомендует значение  $D_0(\text{BeO}) = 111\text{ ккал/моль}$ . Учитывая неточности оценок энергий диссоциации методом линейной экстраполяции, погрешность этой величины составляет примерно  $\pm 10\text{ ккал/моль}$ .

Чупка, Беркович и Гиз [1106] провели масс-спектрометрический анализ паров окиси бериллия. Основным компонентом пара оказался атомарный бериллий. Количество  $\text{BeO}$  составляло только около  $1/100$  от количества  $\text{Be}$ . Помимо  $\text{BeO}$ , в парах были обнаружены полимерные молекулы  $(\text{BeO})_3$ ,  $(\text{BeO})_4$ ,  $(\text{BeO})_5$ ,  $(\text{BeO})_2$  и  $(\text{BeO})_6$  (в порядке убывания). С ростом температуры доля полимерных молекул возрастает, и, проводя экстраполяцию, можно получить, что при температуре кипения  $\text{BeO}$ , равной примерно  $4120^\circ\text{ К}$  [1106], основными компонентами паров будут  $(\text{BeO})_3$ ,  $(\text{BeO})_4$  и  $(\text{BeO})_5$ .

Используя для пересчета от ионных токов к парциальным давлениям вычисленные по термодинамическим данным значения давлений паров металлического бериллия над окисью бериллия, Чупка и др. [1106] нашли значения констант равновесия  $\text{BeO}(\text{газ}) \rightarrow \text{Be}(\text{газ}) + \text{O}(\text{газ})$  и  $\text{BeO}(\text{газ}) + \text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{Be}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ})$ . По этим данным Чупка и др. вычислили значения  $D_0(\text{BeO})$ , равные  $104,4$  и  $106,6\text{ ккал/моль}$  соответственно. В качестве лучшего рекомендуется значение  $D_0(\text{BeO}) = 106,6 \pm 3\text{ ккал/моль}$ , вычисленное по результатам исследования второй реакции, так как ее константа безразмерна. Расчеты, основанные на термодинамических величинах, принятых в настоящем Справочнике, и данных работы [1106], привели к значениям  $104,1$  и  $106,4\text{ ккал/моль}$  соответственно<sup>1</sup>. В Справочнике принимается значение энергии диссоциации окиси бериллия

$$D_0(\text{BeO}) = 106,4 \pm 3\text{ ккал/моль},$$

вычисленное по данным Чупки, Берковича и Гиза [1106]. Значение  $D_0(\text{BeO}) = 111 \pm 10\text{ ккал/моль}$ , вычисленное Лагерквистом [2523], совпадает с принятым в пределах ошибки.

Принятому значению  $D_0(\text{BeO})$  соответствуют

$$\Delta H_s_0(\text{BeO, крист.}) = 171,868 \pm 3,2\text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{BeO, газ}) = 29,587 \pm 3\text{ ккал/моль}.$$

**BeH (газ).** Для энергии диссоциации  $\text{BeH}$  Гейдон [1668] рекомендует значение  $2,3 \pm 0,3\text{ эв}$ , или  $53 \pm 7\text{ ккал/моль}$ , полученное на основании результатов графической экстраполяции для состояний  $X^2\Sigma$  ( $2,5\text{ эв}$ ) и  $A^2\Pi$  ( $2,2\text{ эв}$ ) в предположении, что молекула  $\text{BeH}$  в состоянии  $A^2\Pi$  диссоциирует на атомы  $\text{Be} (^3P)$  и  $\text{H} (^2S)$ <sup>2</sup>.

В Справочнике принимается это значение

$$D_0(\text{BeH}) = 53 \pm 7\text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{BeH, газ}) = 75,632 \pm 7\text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> При расчете опыта при  $T = 2242^\circ\text{ К}$  авторами работы [1106] была допущена арифметическая ошибка, чем и объясняется в основном расхождение между величинами, вычисленными в Справочнике, и в работе [1106].

<sup>2</sup> Менее точная линейная экстраполяция колебательных уровней основного состояния  $X^2\Sigma$  приводит к значению  $D_0(\text{BeH}) = 82,3\text{ ккал/моль}$ .

BeF (газ). Экспериментальные данные об энергии диссоциации или теплоте образования BeF в литературе отсутствуют. Оценка этой величины на основании линейной экстраполяции колебательных уровней состояния  $X^2\Sigma$  молекулы BeF по постоянным, найденным в работах [2251] и [414], приводит соответственно к значениям, равным 124 ккал/моль ( $43\,370\text{ см}^{-1}$ ) и 126 ккал/моль ( $44\,070\text{ см}^{-1}$ ). В книге Герцберга [2020] и в справочнике [649] принимается  $D_0(\text{BeF}) = 124\text{ ккал/моль}$ . Гейдон [1668] рекомендует более низкое значение, равное  $92 \pm 23\text{ ккал/моль}$ , предполагая, что для молекул, образованных атомами в  $^1S$ -состоянии, линейная экстраполяция приводит к существенно завышенным результатам.

В первом издании настоящего Справочника было высказано предположение, что для BeF, а также для ряда аналогичных молекул уменьшение значений энергий диссоциации, полученных линейной экстраполяцией, ошибочно и последние могут рассматриваться скорее как нижние границы энергий диссоциации соответствующих молекул. Татевский, Туницкий и Новиков [414] в результате анализа системы полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  молекулы BeF подтвердили это предположение, показав, что кривая зависимости  $\Delta G_{v+1/2}$  от  $v$  имеет положительную кривизну. Экстраполяция колебательных уровней состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  молекулы BeF по постоянным, приведенным в табл. 231, приводит к значениям энергии диссоциации BeF в этих состояниях, равным соответственно  $57\,500$  и  $38\,200\text{ см}^{-1}$ . Однако определение из этих величин энергии диссоциации BeF затруднительно из-за неопределенности корреляции электронных состояний молекулы с состояниями атомов Be и F. Согласно правилам корреляции, нижний диссоциационный предел этой молекулы,  $\text{Be}(^1S) + \text{F}(^2P)$ , должен коррелировать с двумя состояниями:  $^2\Sigma^+$  и  $^2\Pi$ . В нулевом приближении оба эти состояния должны быть отталкивательными, поскольку атом Be в  $^1S$ -состоянии имеет замкнутую электронную оболочку.

Если предположить, что состояния  $A^2\Pi$  и  $X^2\Sigma^+$ , наблюдавшиеся в спектре BeF, коррелируют с диссоциационным пределом  $\text{Be}(^3P) + \text{F}(^2P)$ <sup>1</sup>, энергия диссоциации молекулы в каждом из этих состояний из-за взаимодействия с отталкивательными состояниями  $^2\Pi$  и  $^2\Sigma^+$  должна быть меньше энергии  $^3P$ -состояния атома Be, т. е. меньше  $22\,000\text{ см}^{-1}$ .

Однако в спектре BeF наблюдаются уровни состояний  $^2\Sigma^+$  и  $^2\Pi$  с энергиями, приближенно равными  $21\,600$  и  $18\,100\text{ см}^{-1}$  соответственно [414], причем отсутствуют признаки быстрого схождения уровней при увеличении их энергии. Поэтому авторы работы [414] пришли к выводу, что потенциальные кривые состояний  $^2\Sigma^+$  и  $^2\Pi$ , коррелирующих с диссоциационным пределом  $\text{Be}(^1S) + \text{F}(^2P)$ , благодаря возмущению более высокими состояниями этих же типов имеют глубокие минимумы, сами состояния стабильны, а система  $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$  связана с переходом между ними. Тогда диссоциационным пределам состояний  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , вычисленным экстраполяцией энергии колебательных уровней этих состояний, соответствуют два значения энергии диссоциации молекулы BeF, равные  $57\,590$  и  $38\,200\text{ см}^{-1} + 33\,200\text{ см}^{-1} = 71\,400\text{ см}^{-1}$ . Не имея возможности сделать обоснованный выбор между двумя этими величинами, авторы работы [414] приняли среднее значение, равное  $64\,000\text{ см}^{-1}$ , или  $183\text{ ккал/моль}$ .

Однако несмотря на то, что аргументы, выдвинутые авторами работы [414] в пользу предположения о корреляции наблюдаемых состояний  $X^2\Sigma^+$  и  $^2\Pi$  молекулы BeF с атомами  $\text{Be}(^1S) + \text{F}(^2P)$ , весьма убедительны, этого недостаточно для определения величины  $D_0(\text{BeF})$  из данных, найденных экстраполяцией уровней состояния  $A^2\Pi$ . В частности, потенциальная кривая состояния  $A^2\Pi$  может иметь максимум, и тогда экстраполяция уровней этого состояния приводит к завышенному значению  $D_0(\text{BeF})$ . Если принять в согласии с работой [414], что в нулевом приближении состояние  $A^2\Pi$  должно быть отталкивательным состоянием, а появление минимума на потенциальной кривой этого состояния обусловлено взаимодействием с состоянием  $^2\Pi$ , коррелирующим с диссоциационным пределом  $\text{Be}(^3P) + \text{F}(^2P)$ , экстраполяция наблюдаемых колебательных уровней состояния  $A^2\Pi$  должна

<sup>1</sup> Согласно правилам корреляции Вигнера — Витмера, с диссоциационным пределом  $\text{Be}(^3P) + \text{F}(^2P)$ , расположенным на  $21\,980\text{ см}^{-1}$  выше предела  $\text{Be}(^1S) + \text{F}(^2P)$ , должны быть связаны следующие 12 электронных состояний BeF:  $^2\Sigma^+(2)$ ,  $^2\Sigma^-(2)$ ,  $^2\Pi(2)$ ,  $^2\Delta$ ,  $^4\Sigma^+(2)$ ,  $^4\Sigma^-(2)$ ,  $^4\Pi(2)$  и  $^4\Delta$ .

приводить к диссоциационному пределу возмущающего состояния (т. е. пределу  $\text{Be } (^3P) + \text{F } (^2P)$ ), несмотря на то, что состояние  $A^2\Pi$  коррелирует с состояниями  $\text{Be } (^1S) + \text{F } (^2P)$ . В этом случае  $D_0(\text{BeF}) = 71\,400 \text{ см}^{-1} - 21\,900 \text{ см}^{-1} = 49\,500 \text{ см}^{-1}$ , или  $141 \text{ ккал/моль}$ . Следует отметить, что у аналогов  $\text{BeF}$  — молекул  $\text{MgF}$  и  $\text{CaF}$  — анализ корреляции молекулярных и атомных состояний и сравнение энергий диссоциации, полученных экстраполяцией уровней ряда электронных состояний этих молекул, подтверждают предположение, что экстраполяция нижних уровней состояния  $A^2\Pi$  дает диссоциационный предел  $\text{M } (^3P) + \text{F } (^2P)$ .

Из изложенного видно, что обоснованный выбор значения энергии диссоциации  $\text{BeF}$  из имеющихся в настоящее время данных невозможен и можно только предполагать, что оно должно лежать в интервале от 140 до 180  $\text{ккал/моль}$ .

В качестве наиболее вероятного в Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{BeF}) = 160 \text{ ккал/моль},$$

близкое к значению, полученному экстраполяцией для состояния  $X^2\Sigma$ . Погрешность этого значения может быть оценена в  $\pm 20 \text{ ккал/моль}$ .

Интересно отметить, что принятое значение близко к средней энергии связи  $\text{Be}-\text{F}$  в молекуле  $\text{BeF}_2$ , хотя ранее на основании недостаточно надежных данных предполагалось (см. [242]), что  $D_0(\text{MX})$  (где  $\text{M}$  — металл II группы и  $\text{X}$  — галоген) много меньше средней энергии связи в молекуле  $\text{MX}_2$ .

Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{BeF}, \text{газ}) = -64,5 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{BeF}_2$  (крист.).** Колесовым, Поповым и Скуратовым [234, 25] была измерена теплота растворения окиси бериллия в 23%-ной плавиковой кислоте и найдена  $\Delta H_{293} = -24,17 \pm 0,12 \text{ ккал/моль}$ . Результаты более ранних измерений [1173, 1174, 2810] теплоты этой реакции не точны (см. стр. 802). Фрикке и Вульхорст [1612] нашли для теплоты растворения окиси бериллия в 11,6%-ной плавиковой кислоте значение  $-24,35 \text{ ккал/моль}$ , хорошо совпадающее с результатами измерений [234, 25], если не учитывать разность концентрации кислоты.

Теплота растворения фтористого бериллия в 23%-ной плавиковой кислоте, измеренная Колесовым, Поповым и Скуратовым [234, 25] адиабатным и диатермическим методами, оказалась равной  $\Delta H_{293} = -8,04 \pm 0,07 \text{ ккал/моль}$ . Измерение этой величины произведено впервые. Непосредственный химический анализ исследованного образца  $\text{BeF}_2$  не мог быть выполнен с достаточной точностью. Однако авторы тщательно проанализировали исходный фторбериллат аммония и доказали, что разложение его при получении  $\text{BeF}_2$  происходит полностью и без побочных реакций.

Найденным Колесовым, Поповым и Скуратовым [234, 25] теплотам растворения соответствует теплота образования кристаллического фтористого бериллия

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{BeF}_2, \text{крист.}) = -241,2 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение принимается в настоящем Справочнике.

Ранее в литературе были опубликованы значения теплоты образования фтористого бериллия, полученные при помощи приближенных оценок. Так, Бруэр [1093] оценил теплоту образования  $\text{BeF}_2$  и нашел ее равной  $-227 \pm 10 \text{ ккал/моль}$ . Шишокин [464] оценил теплоту образования фтористого бериллия  $-203 \text{ ккал/моль}$ . Значительно лучший результат  $-235 \text{ ккал/моль}$  дала оценка Карапетьянца [221] по предложенному им методу.

**$\text{BeF}_2$  (газ).** Давление насыщенных паров фтористого бериллия измеряли эффузионным методом Хандамирова, Евсеев, Пожарская, Борисов, Несмеянов и Герасимов [434, 13] ( $846-949,5^\circ \text{K}$ ) и методом протока Сенс, Снайдер и Клегг [3686] ( $1019-1241^\circ \text{K}$ ) и Новоселова, Муратов, Решетникова и Гордеев [323] ( $1040-1376^\circ \text{K}$ ). Результаты измерений удовлетворительно согласуются между собой. Расчет теплоты сублимации  $\text{BeF}_2$  при  $0^\circ \text{K}$  по данным [434, 3686 и 323] приводит к значениям соответственно  $55,2 \pm 0,2$ ;  $54,6 \pm 0,3$

и  $54,5 \pm 0,3$  ккал/моль. В Справочнике для теплоты сублимации  $\text{BeF}_2$  принимается среднее из приведенных выше значений:

$$\Delta H_{s_0}(\text{BeF}_2, \text{ крист.}) = 54,8 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению соответствуют

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BeF}_2, \text{ газ}) = -185,721 \pm 1,7 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{BeF}_2) = 299,721 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

**BeCl (газ).** В литературе отсутствуют экспериментальные данные об энергии диссоциации или теплоте образования  $\text{BeCl}$ . В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] рекомендуется значение  $D_0(\text{BeCl}) \approx 94$  ккал/моль, полученное в результате линейной экстраполяции колебательных уровней состояния  $X^2\Sigma$  по постоянным, найденным в работе Фредриксона и Хогана [1603]. Гейдон [1668] на основании тех же соображений, что и для  $\text{BeF}$  (см. стр. 804), принимает более низкое значение, равное 69 ккал/моль. Однако, как это видно на примере молекулы  $\text{BeF}$ , такое уменьшение значения, найденного линейной экстраполяцией уровней основного состояния, в случае галогидных соединений элементов II группы, по-видимому, необоснованно, а полученные линейной экстраполяцией значения следует рассматривать как нижнюю границу энергии диссоциации соответствующих молекул. Новиков и Туницкий [321] оценили  $D_0(\text{BeCl})$  экстраполяцией колебательных уровней состояния  $A^2\Pi$  по постоянным, приведенным в табл. 231; в предположении, что состояния  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  имеют общий диссоциационный предел  $\text{Be}(^1S) + \text{Cl}(^2P)$ , они нашли  $D_0(\text{BeCl}) = 147 \pm 11$  ккал/моль ( $51\,500 \pm 4000$  см<sup>-1</sup>). Учитывая возможность существования на потенциальной кривой состояния  $A^1\Pi$  максимумов, авторы работы [321] рекомендуют для энергии диссоциации  $\text{BeCl}$  значение 135,8 ккал/моль.

Однако это значение представляется несколько завышенным. Так же как у  $\text{BeF}$ , возможно, что экстраполяция уровней состояния  $A^2\Pi$  приводит к диссоциационному пределу  $\text{Be}(^3P) + \text{Cl}(^2P)$ , и тогда  $D_0(\text{BeCl}) \sim 30\,000$  см<sup>-1</sup>, или 85 ккал/моль, что удовлетворительно согласуется со значением, найденным линейной экстраполяцией. Однозначный выбор между рассмотренными значениями энергии диссоциации  $\text{BeCl}$  до получения новых экспериментальных данных невозможен, можно только предполагать, что  $90$  ккал/моль  $\leq D_0(\text{BeCl}) \leq 130$  ккал/моль. Поскольку энергия диссоциации  $\text{BeCl}_2$  имеет значение порядка 220 ккал/моль, а энергия диссоциации других двухатомных соединений металлов II группы с галогенами составляет примерно половину от величины  $D_0(\text{MX}_2)$ , в Справочнике принимается

$$D_0(\text{BeCl}) = 110 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

Этому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{BeCl}, \text{ газ}) = -4,45 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

**BeCl<sub>2</sub> (крист.).** Миленц и Вартенберг [2903] определили теплоту сгорания бериллия в токе хлора. Найденная величина  $-112,6$  ккал/моль была принята авторами ряда справочников [1903, 267]. Однако наличие в исходном образце большого количества примесей (30,55% окиси бериллия) снижает точность этой работы.

В результате измерений теплоты сгорания бериллия (99%) в хлоре, проведенных в эмалированной калориметрической бомбе при давлении хлора 7—8 атм, Симонсен [3720] получил значение теплоты образования хлористого бериллия, равное  $-109,2$  ккал/моль.

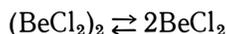
Наиболее точное измерение теплоты образования хлористого бериллия было проведено Джонсоном и Гиллилендом [2266а]. В этой работе бериллий (99,4%) сжигался в токе хлора. Полученное значение

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{BeCl}_2, \text{ крист.}) = -118,03 \pm 0,56 \text{ ккал/моль}$$

принимается в настоящем Справочнике. Значение, полученное Симонсенем [3720], так же как и в случае  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  (см. главы XXVIII и XXVII), значительно отличается от значений, полученных в других работах. Джонсон и Гиллеленд полагают, что в работе [3720] имеется систематическая ошибка.

**$\text{BeCl}_2(\text{газ})$ .** Ральфс и Фишер [3350] статическим методом измерили давление насыщенных паров над твердым и жидким хлористым бериллием в интервале температур 613—732,5° К. Полученные ими данные не вполне надежны вследствие взаимодействия паров  $\text{BeCl}_2$  с кварцевыми стенками аппаратуры. Вводимые авторами [3350] поправки на парциальные давления образующегося  $\text{SiCl}_4$  составляли до 50—80% от суммарного давления. Расчет теплоты сублимации  $\text{BeCl}_2$  по данным [3350] в предположении, что пары хлористого бериллия состоят только из молекул  $\text{BeCl}_2$ , приводит к значению  $\Delta H_0 = 31,2 \pm 0,1$  ккал/моль.

Ральфс и Фишер [3350] исследовали также плотность паров  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{BeBr}_2$  и установили наличие заметной димеризации этих соединений. При помощи оцененного значения  $\Delta F^*$  для реакции



и значения константы равновесия  $K_{835} = 1,655$  [3350] авторами Справочника было составлено приближенное уравнение

$$\lg K_p = 9,84 - \frac{8030}{T}$$

для расчета логарифмов констант равновесия этой реакции. Учет димеризации  $\text{BeCl}_2$  в парах приводит к значению теплоты сублимации

$$\Delta H_{s_0}(\text{BeCl}_2, \text{ крист.}) = 33,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в Справочнике <sup>1</sup>. Этому значению соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{BeCl}_2, \text{ газ}) = -85,268 \pm 1,6 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{BeCl}_2) = 219,368 \pm 1,7 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{BeN}(\text{газ})$ .** В литературе отсутствуют экспериментальные данные, которые позволили бы вычислить значение энергии диссоциации  $\text{BeN}$ . Оценка  $D_0(\text{BeN})$  по методу Маргрейва и Стапитанонды [2777] (см. стр. 785) с  $r_{\text{Be-N}} = 1,40 \pm 0,08 \text{ \AA}$ ,  $I(\text{Be}) = 75192,29 \text{ см}^{-1}$  [2941] и  $A(\text{N})=0$  [3331] дает  $D_0(\text{BeN}) = 22 \pm 13 \text{ ккал/моль}^2$ .

Сопоставление энергии диссоциации двухатомных нитридов элементов второго периода таблицы Менделеева приводит к значению

$$D_0(\text{BeN}) = 40 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение представляется более правильным, чем вычисленное по методу Маргрейва и Стапитанонды [2777], и принимается в Справочнике. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{BeN}, \text{ газ}) = 149,536 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> В работе Рябчикова и Тихинского [356а], опубликованной после окончания работы над настоящей главой, были измерены масс-спектрометрическим методом интенсивности ионных токов  $\text{BeCl}_2^+$  и  $\text{Be}_2\text{Cl}_4^+$  над хлористым бериллием в интервале 496—578° К. По зависимости интенсивности ионных токов от температуры Рябчиков и Тихинский нашли значения теплот сублимации  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{Be}_2\text{Cl}_4$ , равные при 537° К соответственно  $34 \pm 1$  ккал/моль и  $44 \pm 1$  ккал/моль и энергию диссоциации димерных молекул  $24 \pm 2$  ккал/моль. Найденному в этой работе значению  $\Delta H_{s_{37}}$  соответствует  $\Delta H_{s_0}(\text{BeCl}_2, \text{ крист.}) = 32,3 \pm 1$  ккал/моль, что совпадает в пределах погрешностей со значением, принятым в Справочнике.

<sup>2</sup> Маргрейв и Стапитанонда [2777] приводят для  $D_0(\text{BeN})$  два значения: 64 и 167 ккал/моль, найденные в предположении, что  $I(\text{Be}) = 75\,192,29 \text{ см}^{-1}$  [2941],  $A(\text{N}) = -26 \text{ ккал/моль}$  [2769], а  $r_{\text{Be-N}}$  вычислялось для двух значений  $r_{\text{N-}}$ , равных 0,70 и 1,08 Å.

## Принятые значения (в кал/моль) термохимических величин бериллия и его соединений

| Вещество          | Состояние | $D_0$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|-------------------|-----------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Be                | Крист.    | 77 000 <sup>a</sup>        | 0                    | 0                           | 0                           | 448                            | 468                            |
| Be                | Газ       | —                          | 77 000               | 78 008                      | 78 013                      | 1456                           | 1481                           |
| BeO               | Крист.    | 171 868 <sup>a</sup>       | —142 281             | —143 093                    | —143 100                    | 656                            | 686                            |
| BeO               | Газ       | 106 400                    | 29 587               | 30 160                      | 30 158                      | 2041                           | 2076                           |
| BeH               | »         | 53 000                     | 75 632               | 76 224                      | 76 222                      | 2032                           | 2067                           |
| BeF               | »         | 160 000                    | —64 500              | —63 938                     | —63 942                     | 2047                           | 2082                           |
| BeF <sub>2</sub>  | Крист.    | 54 800 <sup>a</sup>        | —240 521             | —241 202                    | —241 200                    | 1840                           | 1900                           |
| BeF <sub>2</sub>  | Газ       | 299 721                    | —185 721             | —186 050                    | —186 063                    | 2192                           | 2237                           |
| BeCl              | »         | 110 000                    | —4 450               | —3 896                      | —3 898                      | 2079                           | 2117                           |
| BeCl <sub>2</sub> | Крист.    | 33 000 <sup>a</sup>        | —118 268             | —118 054                    | —118 030                    | 2815                           | 2900                           |
| BeCl <sub>2</sub> | Газ       | 219 368                    | —85 268              | —85 346                     | —85 351                     | 2523                           | 2579                           |
| BeN               | »         | 40 000                     | 149 536              | 150 112                     | 150 109                     | 2042                           | 2077                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.

## МАГНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(Mg, Mg<sup>+</sup>, MgO, MgH, MgF, MgF<sub>2</sub>, MgCl, MgCl<sub>2</sub>, MgN)

В настоящей главе рассмотрены термодинамические свойства магния и его простейших соединений с кислородом, водородом, фтором, хлором и азотом. Рассматривается также ионизованный одноатомный магний, образование которого возможно в системах, содержащих магний, при температурах 5000—6000° К. Имеющиеся данные позволяют считать систему магний — кислород более простой по сравнению с аналогичной системой бериллий — кислород. Масс-спектрометрическое исследование состава продуктов испарения MgO [3305] показало, что в парах присутствуют только Mg и MgO. Отсутствие устойчивых газообразных гидроокисей магния [2626] позволяет полагать, что и система магний—кислород—водород также достаточно полно описывается приведенными данными. Низкое значение энергии диссоциации молекулы Mg<sub>2</sub> (7,2 ккал/моль [3813, 29]) позволяет исключить эту молекулу из числа рассматриваемых компонентов. В Справочнике рассматриваются все известные соединения магния с фтором и хлором: MgF, MgF<sub>2</sub>, MgCl и MgCl<sub>2</sub>. Сведения о существовании полимерных молекул типа (MgX<sub>2</sub>)<sub>n</sub> в литературе отсутствуют.

Из соединений магния с азотом в Справочнике рассмотрен только MgN (газ). Известен также нитрид магния (Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) в твердом состоянии, но он разлагается при 1300° К.

Состав продуктов взаимодействия магния с кислородом, водородом, фтором и хлором значительно проще, чем у бериллия, и приведенные в Справочнике данные позволяют проводить расчеты различных систем, включающих магний, с большой достоверностью.

## § 103. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Mg.** Атом магния в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , которой соответствует один терм —  $^1S$ . При возбуждении одного  $3s$ -электрона образуется группа синглетных и триплетных термов  $3s(^2S)nl$  со значениями  $L = l$ . Первое возбужденное состояние этой группы,  $3p\ ^3P$ , имеет энергию возбуждения около  $22\ 000\ \text{см}^{-1}$ .

В табл. 238 приведены уровни энергии атома Mg, принадлежащие к группе термов с конфигурацией  $3s(^2S)nl$  и имеющие энергии возбуждения ниже  $50000\ \text{см}^{-1}$ . Эти уровни соответствуют переходу  $3s$ -электрона в состояния  $3p$ ,  $3d$ ,  $4s$  и  $4p$ . Уровни этой группы с более высокими энергиями возбуждения, а также уровни, связанные с возбуждением двух  $3s$ -электронов или электронов с  $n=2$  могут не приниматься во внимание при последующих расчетах (см. стр. 816).

Таблица 238

Уровни энергии атома магния

| Номер уровня | Состояние                      |            | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------------|------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация       | терм       |                    |                           |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$          | $^1S$      | 1                  | 0                         |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 3p$ | $^3P_0$    | 1                  | 21850,368                 |
| 2            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 3p$ | $^3P_1$    | 3                  | 21870,426                 |
| 3            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 3p$ | $^3P_2$    | 5                  | 21911,140                 |
| 4            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 3p$ | $^1P$      | 3                  | 35051,36                  |
| 5            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 4s$ | $^3S$      | 3                  | 41197,37                  |
| 6            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 4s$ | $^1S$      | 1                  | 43503                     |
| 7            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 3d$ | $^1D, ^3D$ | 29                 | 47650                     |
|              | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 4p$ | $^3P$      |                    |                           |
| 8            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s\ (^2S)\ 4p$ | $^1P$      | 3                  | 49346                     |

Приведенные в табл. 238 энергии возбуждения уровней Mg приняты на основании рекомендаций Мур [2941], причем уровни с близкими по величине энергиями возбуждения объединены в один с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

**Mg<sup>+</sup>.** Положительный ион магния имеет в основном состоянии электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$  и изоэлектронен атому натрия. Так же как у атома Na (см. стр. 892),

Таблица 239

Уровни энергии иона Mg<sup>+</sup>

| Номер уровня | Состояние                |             | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|--------------|--------------------------|-------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм        |                    |                           |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s$      | $^2S$       | 2                  | 0                         |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p^6 3p$      | $^2P_{1/2}$ | 2                  | 35669,42                  |
| 2            | $1s^2 2s^2 2p^6 3p$      | $^2P_{3/2}$ | 4                  | 35760,97                  |

основным состоянием иона Mg<sup>+</sup> является состояние  $^2S$ , а возбужденные состояния связаны с переходом 3s-электрона в более высокие состояния. В табл. 239 приведено только одно возбужденное состояние Mg<sup>+</sup> (Мур [2941]), другие состояния имеют энергии около 70 000 см<sup>-1</sup> и выше и могут не рассматриваться при последующих расчетах.

**MgO.** В спектре молекулы MgO изучены две системы полос, расположенные в красной и зеленой

областях спектра. Анализ колебательной структуры обеих систем впервые провел Махант [2739, 2742]. Выполненный им анализ вращательной структуры 0—1, 0—0, 1—0 и 2—0 полос красной системы [2742] привел к выводу, что эта система связана с  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$  электронным переходом. Позднее Лагерквист [2519] исследовал полосы 0—0 и 1—1 зеленой системы и показал, что они относятся к системе, связанной с переходом между электронными состояниями  $^1\Sigma$ . Колебательные постоянные нижних состояний обеих систем хорошо согласовались между собой, однако вращательные постоянные оказались существенно различными. Это несоответствие было причиной нового исследования красных полос MgO, выполненного Лагерквистом и Улер [2534, 2533]. В качестве источника излучения авторы работ [2534, 2533] использовали дугу, горящую в воздухе между охлаждаемыми магниевыми электродами. Спектр фотографировался в первом порядке решетки (дисперсия 1,2 Å/мм); ошибка в измеряемых волновых числах линий не превышала  $\pm 0,04$  см<sup>-1</sup>. В отличие от данных Махант [2742], на спектрограммах, полученных в работе [2533], четко видны линии Q-ветвей. Анализ структуры полос показал, что зеленые полосы действительно связаны с переходом  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ , а полосы красной системы — с переходом  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ , причем нижние состояния  $^1\Sigma$  обеих систем идентичны. Тем самым было доказано, что анализ, выполненный Махант [2742], ошибочен. Молекулярные постоянные MgO в трех исследованных электронных состояниях, найденные в результате анализа пяти полос системы  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$  и трех полос системы  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ , приводятся в табл. 240 и принимаются в настоящем Справочнике. Эти же значения постоянных рекомендуются в книге Герцберга [2020] и в справочнике [649].

Необходимо особо остановиться на вопросе об основном электронном состоянии молекулы MgO. Как следует из изложенного, изученные системы полос испускания MgO соответствуют переходам между синглетными электронными состояниями. С другой стороны, так как основным состоянием атома Mg является состояние  $^1S_0$ , комбинация с невозбужденным атомом кислорода в состоянии  $^3P$  может, согласно правилам корреляции Вигнера — Витмера, привести к образованию молекул только в триплетных состояниях. За последние годы в литературе появился ряд работ, в которых на основании теоретических соображений [917], а также косвенных экспериментальных данных [929, 2526] высказывалось предположение о том, что основное электронное состояние молекулы MgO должно быть не синглетным, а триплетным. Поскольку однозначное решение вопроса о том, является ли нижнее известное состояние  $^1\Sigma$  основным состоянием, невозможно без исследования спектра поглощения паров MgO, были предприняты попытки получить спектр MgO в поглощении, а также попытки обнаружить в спектре MgO новые полосы, соответствующие переходам между триплетными состояниями. В частности, Барроу и Крауфорд [650] впервые получили спектр поглощения пламени, содержащего соединения магния. Появляющаяся в ультрафиолето-

вой области спектра сложную систему полос, которую ранее многие авторы наблюдали в спектре испускания при различных условиях возбуждения [2339, 4098, 1452], Барроу и Крауфорд предположительно отнесли к молекуле MgO, хотя из-за сложности структуры и недостаточного разрешения полос выполнить анализ полученного спектра им не удалось.

Указанные полосы были получены затем Бруэром и Портером [929] в спектре поглощения паров, находящихся в равновесии с твердой окисью магния, нагреваемой в печи Кинга до температуры 2500—2600° К. Несмотря на использование в качестве спектрального прибора спектрографа с дифракционной решеткой, имеющей во втором порядке дисперсию 0,67 Å/мм, вращательная структура полос не была разрешена полностью. В результате приближенного анализа колебательной структуры ультрафиолетовой системы, соответствующей, по мнению Бруэра и Портера, переходу между триплетными состояниями MgO, одно из которых рассматривалось как основное, были определены значения колебательных постоянных в этих состояниях. Однако авторы отмечали, что полученные ими данные не позволяют однозначно отнести наблюдающуюся систему полос к спектру окиси магния. Действительно, в работах [124, 1670] высказывалось предположение о том, что наблюдаемые в ультрафиолетовой области спектра полосы могут быть связаны с излучением трехатомной молекулы MgOH<sup>1</sup>.

Таким образом, поскольку прямые экспериментальные данные о типе основного электронного состояния MgO отсутствуют, а с другой стороны известно, что основными электронными состояниями молекул BeO, CaO, SrO и BaO (см. соответствующие разделы в главах XXV и XXVII) являются состояния <sup>1</sup>Σ, в Справочнике принимается, что основным состоянием MgO является состояние <sup>1</sup>Σ, соответствующее нижнему состоянию красной и зеленой систем, детально исследованных в работе Лагерквиста и Улер.

Следует отметить, что после окончания работы над рукописью данной главы были опубликованы результаты исследования Булевич и Сагдена [1012], посвященного изучению стабильности молекул MgO и MgOH методом фотометрии пламени. Изучая зависимость относительной интенсивности канта полосы 0—0 зеленой системы MgO от температуры, Булевич и Сагден нашли, что энергия возбуждения верхнего состояния зеленой системы равна примерно 97 ккал/моль, а нижнее состояние <sup>1</sup>Σ должно быть расположено, по крайней мере, на 45 ккал/моль выше основного состояния MgO. Это значение согласуется со значением 55 ± ± 15 ккал/моль, полученным Бруэром и Портером в результате измерений, проведенных при возбуждении спектра MgO в печи Кинга [929]. Основываясь на этих данных, а также на совпадении значений D<sub>0</sub>(MgO), вычисленных с использованием второго и третьего законов термодинамики в предположении, что основное состояние MgO является состоянием <sup>3</sup>Σ, Булевич и Сагден [1012], так же как и Бруэр и Портер [929], принимают, что основное состояние MgO должно быть триплетным.

В 1960 г. была опубликована также работа Треша [3988б], посвященная вопросу о типе основного состояния BeO. Наряду с исследованием спектра поглощения BeO, Треш исследовал спектр поглощения пульсирующего разряда между магниевыми электродами в атмосфере кислорода и наблюдал в нем только триплетную систему MgO, о которой сообщалось в работе Бруэра и Портера [929]. Эти наблюдения могли бы служить подтверждением предположения о том, что основным состоянием MgO является состояние <sup>3</sup>Σ, если бы условия возбуждения в пульсирующем разряде были равновесными, что не вполне очевидно.

**MgH.** Основным электронным состоянием молекулы MgH является состояние <sup>2</sup>Σ. В спектре MgH проанализировано пять систем полос, расположенных в области от 2300 до 6100 Å и наблюдаемых как в спектре испускания, так и в спектре поглощения [4187, 3208, 3209, 1893, 1894, 1868, 1869, 4027, 4028, 1895, 1896, 1897]. Наиболее детальное и полное исследование известных систем полос MgH выполнено Гунчем [1897]. Как следует из таблиц, опубликованных в работе Гунча [1897],

<sup>1</sup> Это предположение нашло впоследствии подтверждение в работе Песика и Гейдона [3225], которые исследовали спектр окиси и гидроокиси магния в области 3600—4000 Å. Сравнение спектров, возбуждаемых в водородно-кислородном пламени, со спектром дуги, горящей в атмосфере кислорода и паров обычной и тяжелой воды, а также сложность структуры наблюдаемых полос привели авторов работы [3225] к выводу о том, что ультрафиолетовые полосы, рассматриваемые ранее [929, 650] как принадлежащие молекуле MgO, в действительности образованы наложением полос MgOH и полос многоатомных окислов магния (Mg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>O или MgO<sub>2</sub>).

Принятые значения молекулярных постоянных MgO, MgH, MgF, MgCl и MgN

| Молекула | Состояние     | $T_e$              | $\omega_e$         | $\omega_e x_e$    | $B_e$              | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^6$  | $r_e$              |
|----------|---------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
|          |               | $\text{см}^{-1}$   |                    |                   |                    |                       |                   | Å                  |
| MgO      | $X^1\Sigma^a$ | 0                  | 785,1              | 5,18              | 0,5743             | 0,50                  | 1,23              | 1,749              |
|          | $A^1\Pi$      | 3563,3             | 664,1              | 3,91              | 0,5056             | 0,46                  | 1,18              | 1,864              |
|          | $B^1\Sigma$   | 19984,0            | 824,1              | 4,76              | 0,5822             | 0,45                  | 1,15              | 1,737              |
| MgH      | $X^2\Sigma$   | 0                  | 1495,7             | 31,5 <sup>б</sup> | 5,8181             | 16,68 <sup>в</sup>    | 330               | 1,7306             |
|          | $A^2\Pi_r$    | 19223 <sup>г</sup> | 1611,3             | 40,7 <sup>д</sup> | 6,1779             | 18,83 <sup>е</sup>    | 360               | 1,6795             |
|          | $B^2\Sigma$   | 38730              | 990 <sup>ж</sup>   | —                 | 5,448 <sup>з</sup> | —                     | 270               | 1,789 <sup>и</sup> |
|          | $C^2\Pi$      | 41120              | 1740               | 56                | 6,161              | 14,4                  | 340               | 1,682              |
|          | $D^2\Sigma$   | 42070              | 1620 <sup>ж</sup>  | —                 | 6,296 <sup>з</sup> | —                     | 380               | 1,664 <sup>и</sup> |
| MgF      | $X^2\Sigma^+$ | 0                  | 717,0 <sup>к</sup> | 3,84 <sup>к</sup> | 0,518 <sup>з</sup> | 0,39 <sup>л</sup>     | 1,09 <sup>м</sup> | 1,75 <sup>н</sup>  |
|          | $A^2\Pi$      | 27832 <sup>н</sup> | 746,0              | 3,97              | 0,529 <sup>з</sup> | 0,39 <sup>л</sup>     | —                 | 1,73 <sup>н</sup>  |
|          | $B^2\Sigma$   | 37151,7            | 757,8              | 6,24              | 0,537 <sup>з</sup> | 0,55 <sup>л</sup>     | —                 | 1,72 <sup>н</sup>  |
|          | $C^2\Sigma$   | 42528              | 821,9              | 4,82              | —                  | —                     | —                 | —                  |
| MgCl     | $X^2\Sigma$   | 0                  | 465,4 <sup>о</sup> | 2,05 <sup>о</sup> | 0,25 <sup>п</sup>  | —                     | —                 | 2,16 <sup>п</sup>  |
|          | $A^2\Pi$      | 26493 <sup>н</sup> | 491,5 <sup>н</sup> | 2,52 <sup>н</sup> | —                  | —                     | —                 | —                  |
| MgN      | $X^2\Sigma^p$ | 0                  | 860 <sup>п</sup>   | —                 | 0,25 <sup>п</sup>  | —                     | —                 | 1,55 <sup>п</sup>  |

<sup>а</sup> Нельзя считать однозначно установленным, что это состояние — основное электронное состояние MgO. Возможно, что основным является состояние  $^3\Sigma$  [917, 929, 2526, 1012, 39886].

<sup>б</sup>  $\omega_e y_e = -0,15 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>в</sup>  $\alpha_2 = -0,0073 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup>  $A = 35 \text{ см}^{-1}$ . Приведено значение  $T_e$ , среднее между значениями для  $^2\Pi_{1/2}$  и  $^2\Pi_{3/2}$ .

<sup>д</sup>  $\omega_e y_e = 1,48 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>е</sup>  $\alpha_2 = -0,0013 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>ж</sup> Вычислено по значениям  $\Delta G_{1/2}$  для MgH и MgD.

<sup>з</sup> Приведено значение  $B_0$ .

<sup>и</sup> Приведено значение  $r_0$ .

<sup>к</sup> Приведено среднее значение из результатов измерений полос  $A \rightarrow X$ ,  $B \rightarrow X$  и  $C \rightarrow X$  систем.

<sup>л</sup> Вычислено по соотношению (I. 38).

<sup>м</sup> Вычислено по соотношению (I. 36).

<sup>н</sup> Приведено среднее между значениями для подсостояний  $^2\Pi_{1/2}$  и  $^2\Pi_{3/2}$ .

<sup>о</sup> Приведено среднее значение из величин, найденных для переходов  $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma$ .

<sup>п</sup> Оценка.

<sup>р</sup> Принято в соответствии с правилами корреляции.

ликованных в справочнике [649]<sup>1</sup>, в системе  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  Гунчем [1897] измерено и проанализировано десять полос ( $v'$  и  $v'' \leq 3$ ), в системе  $C^2\Pi \rightarrow A^2\Pi$  — две полосы [(0—0) и (1—1)] и в системе  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  — пять полос ( $v' \leq 1$ ,  $v'' \leq 2$ ). Анализ полос системы  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  выполнялся по кантам  $P$ -ветвей, полос системы  $C^2\Pi \rightarrow A^2\Pi$  — по началам полос, а системы  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$  — по кантам  $Q$ -ветвей. Исследование структуры полос показало,

<sup>1</sup> Диссертации Гунча [1897] в библиотеках СССР нет. Результаты исследования [1897] приводятся в справочнике [649].

что состояние  $A^2\Pi$  является нормальным состоянием  $^2\Pi$  с  $A = 35 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление состояния  $C^2\Pi$  измерить не удалось. В системах  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  и  $D^2\Sigma - A^2\Pi$  изучены только  $0 - 0$  полосы. Найденные в работе [1897] значения молекулярных постоянных  $MgH$  рекомендуются в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649]. Эти же постоянные принимаются в настоящем Справочнике и приводятся в табл. 240.

**MgF.** Основным электронным состоянием молекулы  $MgF$  является состояние  $^2\Sigma$ . В спектре  $MgF$  исследовано три системы полос:  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ ,  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma - X^2\Sigma$  [1265, 2250, 2262, 2233, 1587]. Впервые полосы  $MgF$  были получены Датта [1265] в спектре испускания дуги, содержащей  $MgF_2$ . Спектр  $MgF$  регистрировался на спектрографе с дисперсией  $2,75 \text{ \AA/мм}$ . Анализ спектра  $MgF$  автор работы [1265] не проводил.

Анализ колебательной структуры систем полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ ,  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma - X^2\Sigma$  был выполнен Джевансом [2250], Джонсоном [2262] и Фаулером [1587]. Наиболее достоверные значения молекулярных постоянных  $MgF$  в состояниях  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  и  $C^2\Sigma$  найдены Фаулером [1587] при исследовании спектра поглощения  $MgF$ . Спектр возбуждался при нагревании  $MgF_2$  в печи Кинга при температурах  $1300-1900^\circ \text{C}$  и регистрировался на спектрографе, дисперсия которого составляла  $1,3 \text{ \AA/мм}$ . Сравнение молекулярных постоянных в состоянии  $X^2\Sigma$ , найденных при анализе системы  $C^2\Sigma - X^2\Sigma$ , с постоянными, полученными ранее Джонсоном [2262] при исследовании системы полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , показало, что проведенный Джонсоном [2262] анализ ошибочен. Поэтому Фаулер [1587] заново выполнил анализ системы полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  по спектрограммам, полученным Датта [1265]. Анализ проводился по кантам  $Q_2$ -ветвей полос с  $v' \leq 7$  и  $v'' \leq 8$ .

Колебательная структура системы полос  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  была исследована Джевансом [2250]. Источником возбуждения, как и в работе [1265], служила угольная дуга с набивкой из  $MgF_2$ . Спектр фотографировался на кварцевом спектрографе с дисперсией от  $2,81$  до  $3,22 \text{ \AA/мм}$  в области  $\lambda\lambda 2740-2630 \text{ \AA}$ . Проанализированы полосы с  $v' \leq 6$ ,  $v'' \leq 7$ .

Единственной работой, в которой удалось частично разрешить вращательную структуру полос  $MgF$ , является работа Дженкинса и Гринфельда [2233]. Несмотря на использование прибора с 21-футовой решеткой, авторам работы [2233] удалось промерить только небольшое число линий в  $R$ - и  $Q$ -ветвях полос  $0 - 0$  систем  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ . Это позволило найти значения вращательных постоянных  $B_0$  в состояниях  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$ . Авторы работы [2233] пришли к выводу, что состояние  $A^2\Pi$  молекулы  $MgF$ , так же как состояние  $A^2\Pi$  молекулы  $BeF$ , является обращенным с постоянной связи  $A = -34,3 \text{ см}^{-1}$ . Анализ вращательной структуры полос системы  $C^2\Sigma - X^2\Sigma$  не проводился.

В табл. 240 приводятся колебательные постоянные  $MgF$ , найденные в работах Фаулера [1587] и Джеванса [2250]. Так как при анализе систем  $C - X$ ,  $A - X$  и  $B - X$  получены несколько различные значения для постоянных состояния  $X^2\Sigma$ , в табл. 240 приводятся средние из этих значений. Значения вращательных постоянных, приведенные в табл. 240, найдены в работе Дженкинса и Гринфельда [2233].

В монографии Герцберга [2020]<sup>1</sup> и в справочнике [649] рекомендуются те же значения постоянных  $MgF$ .

**MgCl.** Основным электронным состоянием молекулы  $MgCl$  является состояние  $X^2\Sigma$ . В спектрах испускания и поглощения  $MgCl$ , исследованных рядом авторов [3131, 4147, 3345, 3188, 2948, 1957], идентифицированы три системы полос, расположенные в ультрафиолетовой области спектра.

Анализ колебательной структуры систем полос  $MgCl$  проводился Паркером [3188], Морганом [2948] и Харрингтоном [1957]. Паркер исследовал спектр испускания  $MgCl$ . В результате анализа полос, расположенных в области близкого ультрафиолета и образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2$ , он получил сериальную формулу  $\nu = 26441,5 + [474,8(v' + 1/2) - 2,5(v' + 1/2)^2] - [447,4(v'' + 1/2) - 1,6(v'' + 1/2)^2]$ , удовлетворительно описывающую волновые числа кантов наблюдаемых полос. Эта же система полос была получена Морганом [2948] в спектре поглощения  $MgCl$ . Необходимое давление паров хлористого магния создавалось при пропускании тока хлора над металлическим магнием, помещенным в откры-

<sup>1</sup> В книге [2020], очевидно, допущена опечатка: приводится значение  $\omega_p(X^2\Sigma) = 717,6 \text{ см}^{-1}$ .

той графитовой трубке в печь Кинга, температура которой поддерживалась равной 1600° С. Спектр поглощения регистрировался во втором порядке вогнутой решетки (дисперсия 2,7 Å/мм). На основании результатов анализа полос с  $v' \leq 7$ ,  $v'' < 8$ , образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2$ , Морган [2948] нашел, что в пределах ошибок измерений положения кантов  $Q_2$ -ветвей описываются уравнением  $\nu = 26\,521,0 + [491,6(v' + 1/2) - 2,54(v' + 1/2)^2 - 0,025(v' + 1/2)^3] - [466,0(v'' + 1/2) - 2,10(v'' + 1/2)^2]$ . В работе [2948] показано также, что близкая ультрафиолетовая система полос MgCl связана с переходом  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , а анализ, выполненный Паркером [3188], ошибочен из-за неправильного отнесения наблюдаемой системы полос к переходу  $^2\Sigma - ^2\Sigma$  или  $^2\Pi - ^2\Pi$ . Наиболее полное исследование спектра MgCl принадлежит Харрингтону [1957]<sup>1</sup>. Система полос  $A^2\Pi - X^2\Sigma$  была получена автором работы [1957] как в испускании, так и в поглощении. Анализ колебательной структуры 23 полос этой системы, образующих секвенции  $\Delta v = 0, \pm 1$  ( $v'$  и  $v'' \leq 8$ ), позволил получить значения молекулярных постоянных MgCl, которые практически совпадают с постоянными, найденными Морганом [2948]. Кроме системы  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ , в спектре поглощения MgCl Харрингтон [1957] обнаружил еще две системы полос, связанные с переходами между возбужденными состояниями  $B^2\Sigma$  ( $T_e \sim 37\,006\text{ см}^{-1}$ ) и  $C^2\Pi$  ( $T_e \sim 40\,847\text{ см}^{-1}$ ) и основным электронным состоянием  $X^2\Sigma$ . Анализ колебательной структуры этих систем полос не проводился.

В настоящем Справочнике приняты колебательные постоянные MgCl, найденные в работе [1957] и приведенные в справочнике [649]. Эти же значения постоянных рекомендуются в монографии Герцберга [2020].

Вращательные постоянные молекулы MgCl экспериментально не определялись, так как даже в четвертом порядке 10-футовой вогнутой решетки разрешить вращательную структуру наблюдаемых полос не удалось. Поэтому приведенное в табл. 240 значение вращательной постоянной MgCl в состоянии  $X^2\Sigma$  вычислено по  $r_{\text{Mg-Cl}} = 2,16 \pm 0,02\text{ Å}$ , полученному на основании сопоставления межатомных расстояний в молекулах MgF (1,75 Å) [2233], MgF<sub>2</sub> (1,77 Å) [69] и MgCl<sub>2</sub> (2,18 Å) [69].

MgN. В литературе отсутствуют сведения о молекулярных постоянных MgN. Оценка соответствующих значений, приведенных в табл. 240, была выполнена авторами Справочника так же, как для молекулы BeN (см. § 99). Возможная погрешность в значении  $r_{\text{Mg-N}} = 1,55\text{ Å}$  может составлять  $\pm 0,08\text{ Å}$ , а погрешность в значении частоты колебания  $\pm 180\text{ см}^{-1}$ . В соответствии с правилами корреляции в Справочнике принимается, что основным электронным состоянием MgN является состояние  $^2\Sigma$ .

MgF<sub>2</sub>. Структура молекул паров фтористого магния была изучена методом дифракции электронов Акишиным, Спиридоновым, Соболевым и Наумовым [69]. В результате выполненного этими авторами исследования установлено, что молекула MgF<sub>2</sub> имеет линейную симметричную структуру (точечная группа  $D_{\infty h}$ ) и межатомное расстояние  $r_{\text{Mg-F}} = 1,77 \pm 0,02\text{ Å}$ . Вычисленное на основании этих данных значение момента инерции MgF<sub>2</sub> приведено в табл. 241.

В литературе отсутствуют какие-либо сведения об исследовании спектра паров фтористого магния. Поэтому в первом издании Справочника основные частоты молекулы MgF<sub>2</sub> были рассчитаны по уравнениям (П4.31) на основании оцененных значений силовых постоянных. Силовая постоянная связи  $f_d$  в молекуле MgF<sub>2</sub> принималась равной силовой постоянной связи  $k_e$  в двухатомной молекуле, а значение постоянной взаимодействия связей  $f_{dd} = 0,1f_d$ . Деформационная постоянная  $f_{\alpha}/d^2$  оценивалась по методике, предложенной Степановым [393], на основании сравнения с молекулой AlF<sub>3</sub>. При этом предполагалось, что значение  $f_{\alpha}/d^2$  для MgF<sub>2</sub> лежит между значениями  $f_{\alpha}/d^2$  и  $f_{\Delta}/d^2$  для AlF<sub>3</sub>. Точность найденного таким образом значения  $f_{\alpha}/d^2$  Степанов оценивал в 50%, что приводит к погрешности в значении  $\nu_2$ , составляющей 25—30%. На основании оцененных значений силовых постоянных были вычислены основные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 565$ ,  $\nu_2 = 325$ ,  $\nu_3 = 815^2$ .

<sup>1</sup> Диссертация Харрингтона [1957] не опубликована. Результаты исследования [1957] приводятся в справочнике [649].

<sup>2</sup> Ранее для частот MgF<sub>2</sub> Степанов [393] получил в результате расчета значения  $\nu_1 = 540 \pm 30$ ,  $\nu_2 = 320 \pm 80$  и  $\nu_3 = 770 \pm 40\text{ см}^{-1}$ . Однако в работе [393] значения силовых постоянных  $f_d$  и  $f_{dd}$  были приняты на основании неточного значения  $\omega_e$  (MgF), найденного Дженкинсом и Гринфельдом [2233].

Исследование инфракрасного спектра  $\text{BeCl}_2$ , выполненное Бюхлером и Клемперером [1001], показало, что оценка значения деформационной постоянной  $f_d/d^2$  по методике Степанова приводит к ошибочным величинам<sup>1</sup>. Значения силовых постоянных молекулы  $\text{MgF}_2$ , оцененные в предположении, что между силовыми постоянными молекул  $\text{MgX}_2$  сохраняются те же соотношения, что и для силовых постоянных  $\text{BeCl}_2$ , равны (в  $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ):  $f_d = 3,5 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,35 \cdot 10^5$  и  $f_d/d^2 = 0,3 \cdot 10^5$ . Соответствующие этим постоянным основные частоты  $\text{MgF}_2$  приводятся в табл. 241 и принимаются в настоящем Справочнике<sup>2</sup>. Найденные таким образом значения частот приближенны и могут содержать ошибку порядка 10—15%.

**$\text{MgCl}_2$ .** Электронографическое исследование структуры молекул паров хлористого магния показало, что молекула  $\text{MgCl}_2$  имеет линейную симметричную форму (точечная группа  $D_{\infty h}$ ) и межатомное расстояние  $r_{\text{Mg}-\text{Cl}} = 2,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [69]. Значение момента инерции молекулы  $\text{MgCl}_2$ , рассчитанное по структурным параметрам, найденным в работе [69], принимается в настоящем Справочнике и приводится в табл. 241.

Поскольку молекула  $\text{MgCl}_2$  относится к точечной группе симметрии  $D_{\infty h}$ , она должна иметь три нормальных колебания: симметричное ( $\nu_1$ ) и антисимметричное ( $\nu_3$ ) валентные колебания и дважды вырожденное деформационное колебание ( $\nu_2$ ). Колебания  $\nu_2$  и  $\nu_3$  должны быть активны в инфракрасном спектре, а колебание  $\nu_1$  — в спектре комбинационного рассеяния.

Инфракрасный спектр поглощения газообразного хлорида магния изучали Бюхлер и Клемперер [1001, 1002] и Рэндалл, Грин и Маргрейв [3369]. Спектр комбинационного рассеяния  $\text{MgCl}_2$  не изучался.

Бюхлер и Клемперер [1002] исследовали инфракрасный спектр  $\text{MgCl}_2$  при температуре  $T \sim 1000^\circ \text{C}$  в области от 700 до  $220 \text{ см}^{-1}$ . Спектр регистрировался на спектрометре Перкин—Эльмера. Были найдены частоты антисимметричного и деформационного колебаний:  $\nu_3 = 597$  и  $\nu_2 = 295 \text{ см}^{-1}$ .

Рэндалл, Грин и Маргрейв [3369] получили на приборе Бекмана инфракрасный спектр поглощения газообразного  $\text{MgCl}_2$ , находящегося при температуре  $1000^\circ \text{C}$ . Поскольку используемый авторами прибор имел длинноволновый предел при  $400 \text{ см}^{-1}$ , они смогли наблюдать только одну частоту, связанную с антисимметричным валентным колебанием, для которой было найдено значение  $\nu_3 = 588 \text{ см}^{-1}$ , лишь на  $9 \text{ см}^{-1}$  отличающееся от величины, полученной Бюхлером и Клемперером [1002]. Частота  $\nu_1$ , экспериментально не наблюдавшаяся, может быть вычислена на основании оцененных значений силовых постоянных  $\text{MgCl}_2$ . Рэндалл и др. [3369] оценили значение  $\nu_1$  равным  $297 \text{ см}^{-1}$  (расчет проводился по уравнениям (П4.32) для значения  $f_d = 1,84 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , вычисленного на основании величины  $\nu_3 = 588 \text{ см}^{-1}$  в предположении, что постоянная взаимодействия связей  $f_{dd} = 0$ ). К практически совпадающему значению  $\nu_1 = 301 \text{ см}^{-1}$  приводит расчет по уравнениям (П4.32) с использованием постоянной  $f_d = 1,9 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , найденной Бюхлером и Клемперером [1002] также в предположении, что  $f_{dd} = 0$ . Последнее предположение основывается на результатах исследований спектров галогенидов ртути [2441, 2442], которые показывают, что силовая постоянная взаимодействия связей в этих соединениях весьма мала. Если принять, что  $f_{dd} = 0,1 f_d$ , расчет по уравнениям (П4.31) (со значениями  $f_d = 2,11 \cdot 10^5$  и  $f_{dd} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , вычисленными по известному значению  $\nu_3$ ) приво-

Таблица 241

Принятые значения молекулярных постоянных  $\text{MgF}_2$  и  $\text{MgCl}_2$

| Молекула        | $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ | $I$                                    | $\sigma$ |
|-----------------|------------------|-------------|---------|--|----------|
|                 | $\text{см}^{-1}$ |             |         | $10^{-39} \text{ э} \cdot \text{см}^2$ |          |
| $\text{MgF}_2$  | 590              | 370         | 860     | 19,8                                   | 2        |
| $\text{MgCl}_2$ | 310              | 295         | 597     | 55,9                                   | 2        |

<sup>1</sup> См. примечание на стр. 793.

<sup>2</sup> В работе Клемперера и Бюхлера [1002] в результате исследования инфракрасного спектра поглощения  $\text{MgCl}_2$  найдены основные частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , которые прекрасно согласуются с частотами, рассчитанными таким же образом, как и частоты  $\text{MgF}_2$ . Это согласие оцененных и найденных экспериментально значений основных частот  $\text{MgCl}_2$  подтверждает справедливость предположений, сделанных при оценке силовых постоянных  $\text{MgF}_2$ .

дит к  $\nu_1 = 334 \text{ см}^{-1}$ . В настоящем Справочнике для  $\nu_1$  принимается значение  $310 \pm \pm 30 \text{ см}^{-1}$  — среднее из значений, приведенных выше. Для  $\nu_2$  и  $\nu_3$  приняты значения, найденные в работе Бюхлера и Клемперера [1002]. Возможная погрешность этих частот составляет  $\pm 3\%$ .

Следует отметить, что расчет частот молекулы  $\text{MgCl}_2$  по уравнениям (П4.31) с силовыми постоянными  $f_d = 2,0 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,2 \cdot 10^5$  и  $f_{\alpha}/d^2 = 0,18 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$  [последние оценены так же, как для  $\text{MgF}_2$  (см. выше)] приводит к следующим значениям частот:  $\nu_1 = 325$ ,  $\nu_2 = 260$  и  $\nu_3 = 580 \text{ см}^{-1}$ . Значения  $\nu_2$  и  $\nu_3$  хорошо согласуются со значениями, найденными экспериментально.

#### § 104. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции магния и его соединений, рассматриваемых в настоящем Справочнике, в состоянии идеального газа при температурах от  $293,15$  до  $6000^\circ \text{ К}$  приведены в табл. 318, 319, 321—323, 325, 326, 328, 329 II тома Справочника. Термодинамические функции всех соединений магния вычислялись для природной смеси изотопов магния и других элементов без учета различия постоянных отдельных изотопных модификаций молекул. В связи с отсутствием соответствующих данных сведения о постоянных межмолекулярного взаимодействия для магния и его соединений в настоящем Справочнике не приводятся.

**Mg.** Термодинамические функции одноатомного магния, приведенные в табл. 318 (II), вычислялись по уравнениям (II. 22) и (II. 23). Поступательные составляющие в значениях термодинамических функций газообразного одноатомного магния вычислялись по соотношениям (II.8) и (II.9) с  $A_\Phi = 2,2294$  и  $A_S = 7,1976 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Сумма по электронным состояниям атома Mg и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием на основании данных, приведенных в табл. 238. При температурах ниже  $4000^\circ \text{ К}$  точность вычисленных значений термодинамических функций магния определяется только точностью принятых физических постоянных, и погрешности в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  не превышают  $0,003$ — $0,005 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . При более высоких температурах становятся заметными ошибки из-за того, что в расчете не принимались во внимание электронные состояния атома магния с энергиями возбуждения выше  $50\,000 \text{ см}^{-1}$  и главным квантовым числом  $n \leq 11$ . Однако вклад таких уровней в сумму по состояниям и ее производную мал и погрешность из-за пренебрежения ими не превосходит  $0,03 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  в значении  $S_{6000}^*$ .

Таблицы термодинамических функций атомарного магния вычислялись ранее Оверстритом [3158] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 1500^\circ \text{ К}$ ), Кольским и др. [2462] ( $T \leq 8000^\circ \text{ К}$ ), Кацем и Маргрейвом [2334] ( $T \leq 2000^\circ \text{ К}$ ), Сталлом и Зинке [3894] ( $T \leq 3000^\circ \text{ К}$ ) и Вейц, Гурвичем и Ртищевой [126] ( $T \leq 3500^\circ \text{ К}$ ). Расхождения между данными, приведенными в табл. 318 (II) и в работах [126, 2334, 2462, 3894], а также в первом издании Справочника, определяются только различием принятых в расчетах универсальных постоянных.

**Mg<sup>+</sup>.** Термодинамические функции ионизованного магния, приведенные в табл. 319 (II), были рассчитаны по уравнениям (II.22) и (II.23) ( $A_\Phi = 2,2294$  и  $A_S = 7,1976 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ) с учетом в статистической сумме и ее производной уровней, приведенных в табл. 239. Пренебрежение в расчете уровнями с более высокими энергиями возбуждения не вносит ошибок в значения термодинамических функций  $\text{Mg}^+$  при  $T \leq 6000^\circ \text{ К}$ .

Термодинамические функции  $\text{Mg}^+$  вычислялись в работе Маргрейва с сотрудниками [1851a] для  $T \leq 50\,000^\circ \text{ К}$ . Результаты этого расчета хорошо согласуются с данными табл. 319 (II).

**MgO.** Термодинамические функции газообразной окиси магния, приведенные в табл. 321 (II), были вычислены методом Гордона и Барнес по постоянным, приведенным в табл. 240. Поскольку молекула  $\text{MgO}$  имеет два электронных состояния с низкими энергиями возбуждения ( $A^1\Pi$  и  $B^1\Sigma$ ), расчет был выполнен по уравнениям (II.131) и (II.132). Поступательные составляющие в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  вычислялись по уравнениям (II.8) и (II.9), составляющие

электронных состояний  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi$  и  $B^1\Sigma$  — через величины  $M_i$  и  $N_i$ , найденные по уравнениям (II.117) и (II.118), без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней этих состояний. В табл. 242 приведены значения  $\theta$  и  $x$  для состояний  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi$  и  $B^1\Sigma$

Таблица 242

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных MgO, MgH, MgF, MgCl и MgN

| Вещество <sup>1</sup> | $\theta$    | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $\frac{f_0 \cdot 10^{10}}{T^2}$ | $C_\Phi$      | $C_S$               |                     |
|-----------------------|-------------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|---------------------|---------------------|
|                       | град        |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | град <sup>-2</sup>              | кал/моль·град |                     |                     |
| MgO                   | $X^1\Sigma$ | 1129,4         | 6,5979               | 0,8744               | 0,76               | 1,21576                    | 5,23                            | —             | 3,7372 <sup>a</sup> | 8,7051 <sup>a</sup> |
|                       | $A^1\Pi$    | 955,74         | 5,8850               | 0,9140               | 0,84               | 1,38122                    | 6,48                            | —             | —                   | —                   |
|                       | $B^1\Sigma$ | 1185,5         | 5,7760               | 0,7759               | 0,60               | 1,19867                    | 4,75                            | —             | —                   | —                   |
| MgH                   |             | 2151,6         | 21,060               | 2,9032               | 21,20 <sup>b</sup> | 0,121221                   | 14,0                            | -2,2          | -0,4639             | 6,4916              |
| MgF                   |             | 1031,4         | 5,3556               | 0,7528               | 0,58               | 1,34203                    | 5,65                            | —             | 5,9131              | 12,8686             |
| MgCl                  |             | 669,5          | 4,4048               | —                    | —                  | —                          | —                               | —             | 8,3193              | 15,2748             |
| MgN                   |             | 1237,4         | —                    | —                    | —                  | —                          | —                               | —             | 5,3064              | 12,2619             |

<sup>a</sup> Приведены значения  $A_\Phi$  и  $A_S$ .

<sup>b</sup> Вычислено по уравнению (II.58).

молекулы MgO, а также коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138) для расчета величин  $M_i$  и  $N_i$ . Там же приведены значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$  в уравнениях (II.8) и (II.9).

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций окиси магния связаны с недостаточной точностью данных об энергии колебательных уровней молекулы MgO, а также пренебрежением поправками на ограничение числа вращательных уровней энергии. Тем не менее, если основное состояние MgO является состоянием  $^1\Sigma$ , как это принято в § 103, погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$  не превосходят 0,01 и 0,05 кал/моль·град.<sup>†</sup>

Раньше термодинамические функции MgO вычислялись Келли [2363] ( $S_T^\circ$  для  $T \leq 3000^\circ \text{K}$ ), однако этот расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по неверным значениям постоянных, предложенным Маханги [2739]. Эти обстоятельства обуславливают резкое отличие данных [2363] от значений, приведенных в табл. 321 (II). Соответствующие расхождения достигают 2 кал/моль·град. Термодинамические функции MgO, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, а также в статье Вейц, Гурвича и Ртицевой [126], идентичны.

MgH. Термодинамические функции гидрида магния, приведенные в табл. 322 (II), были рассчитаны по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись методом Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] по постоянным, приведенным в табл. 240. Расчет был выполнен без учета поправок на ограничение числа вращательных уровней энергии. В табл. 242 приводятся значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), а также значения  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138). Поскольку молекула MgH имеет основное состояние  $^2\Sigma$ , в величины  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ . Составляющие возбужденного состояния  $A^2\Pi$  молекулы MgH вычислялись по уравнениям (II.126) и (II.127), т. е. с учетом различия постоянных MgH в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , составляющие состояния  $B^2\Sigma$  — по уравнениям (II.120), (II.121), т. е. без учета этого различия. Более высокие электронные состояния, энергии возбуждения

которых превышают  $40\,000\text{ см}^{-1}$ , в расчете не учитывались, так как их вклад в значения термодинамических функций при  $T \leq 6000^\circ\text{ К}$  пренебрежимо мал.

Основную погрешность в вычисленные значения термодинамических функций гидрида магния вносит отсутствие достаточно точных данных о колебательных уровнях энергии молекулы  $\text{MgH}^1$ , а также применение приближенной методики расчета. В частности, пренебрежение поправками на ограничение числа вращательных уровней  $\text{MgH}$  вносит в значения  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  ошибки порядка  $0,02$  и  $0,4\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Общие погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  гидрида магния составляют  $\pm 0,01$ ,  $\pm 0,03$  и  $\pm 0,5\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Термодинамические функции гидрида магния, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, а также в работе Вейц, Гурвича и Ртищевой [126], тождественны. В литературе отсутствуют сведения о других расчетах термодинамических функций этого газа.

**MgF и MgCl.** Термодинамические функции монофторида и монохлорида магния, приведенные в табл. 323 (II) и 326 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) и молекулярным постоянным, приведенным в табл. 240. Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)]. В табл. 242 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$ , необходимых для вычисления составляющих жесткого ротатора и поступательного движения, а также значения  $\theta$ ,  $x$  и коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138). Поскольку постоянные центробежного растяжения и колебательно-вращательного взаимодействия  $\text{MgCl}$  неизвестны, ряд постоянных в уравнениях (II.137) и (II.138) при расчете термодинамических функций этого газа был принят равным нулю.

Молекулы  $\text{MgF}$  и  $\text{MgCl}$  имеют основные состояния  $^2\Sigma$ , поэтому в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ . Составляющие состояний  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$  молекулы  $\text{MgF}$  вычислялись соответственно по уравнениям (II.126) и (II.127) (с учетом различия постоянных обоих состояний) и (II.120) и (II.121) (без учета различия постоянных). Ввиду отсутствия данных для учета центробежного растяжения  $\text{MgCl}$  и взаимодействия вращения и колебания в этой молекуле составляющие состояния  $A^2\Pi$  молекулы  $\text{MgCl}$  вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121).

Основная погрешность в значениях термодинамических функций  $\text{MgF}$ , вычисленных таким образом, определяется отсутствием данных об энергии высоких колебательных уровней этой молекулы и точного значения ее энергии диссоциации. Однако благодаря тому, что энергия диссоциации  $\text{MgF}$  велика, эти погрешности малы и имеют величины порядка  $0,02$  и  $0,05\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  при  $3000$  и  $6000^\circ\text{ К}$ .

В случае  $\text{MgCl}$  к тем же ошибкам добавляются погрешности из-за отсутствия экспериментальных данных о величине вращательной постоянной ( $\pm 0,05\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ ), а также из-за пренебрежения центробежным растяжением и взаимодействием вращения и колебания молекулы  $\text{MgCl}$ , которые достигают  $0,07$  и  $0,16\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . Погрешности вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  составляют  $\pm 0,1$ ,  $\pm 0,2$  и  $\pm 0,3\text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Термодинамические функции  $\text{MgF}$  и  $\text{MgCl}$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны. Другие расчеты термодинамических функций этих газов в литературе не публиковались.

**MgN.** Термодинамические функции нитрида магния, приведенные в табл. 329 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании молекулярных постоянных, принятых в предыдущем параграфе. В табл. 242 приведены значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), а также значения  $\theta$  для вычисления составляющей гармонического ос-

<sup>1</sup> Следует отметить, что пренебрежение постоянной  $\omega_e y_e$  молекулы  $\text{MgH}$  при расчете по методу Гордона и Барнес не приводит к существенным ошибкам благодаря малой величине этой постоянной. Экстраполяция энергии колебательных уровней  $\text{MgH}$  уравнениями второй и третьей степеней приводит к мало отличающимся результатам (см. стр. 825).

циллятора. Поскольку в § 103 было принято, что MgN имеет основное состояние  $^2\Sigma$ , в значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  включены слагаемые  $R \ln 2$ . Благодаря тому, что расчет термодинамических функций MgN был выполнен по постоянным, полученным на основании грубой оценки, и в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, вычисленные значения функций имеют большие погрешности. Погрешности из-за оценки величины  $r_{Mg-N}$  составляют около  $\pm 0,4$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ , а погрешности из-за неточности частот колебания MgN примерно  $\pm 0,03$ ,  $\pm 0,35$  и  $\pm 0,4$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . Ошибки из-за неучета ангармоничности колебаний, центробежного растяжения и взаимодействия вращения и колебания в этих же величинах имеют порядок 0,01, 0,3 и 0,6 кал/моль·град, а ошибки из-за пренебрежения необходимостью ограничения числа вращательных уровней MgN — около 0,05 и 0,5 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно. Общая погрешность в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К составляет  $\pm 0,3$ ,  $\pm 1$  и  $\pm 2$  кал/моль·град.

Термодинамические функции MgN в первом и настоящем изданиях Справочника идентичны. В литературе отсутствуют сведения о других расчетах термодинамических функций этого газа.

**MgF<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>.** Термодинамические функции фтористого и хлористого магния, приведенные в табл. 325 (II) и 328 (II), были рассчитаны в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по уравнениям (II.241) и (II.242) на основании постоянных, приведенных в табл. 241. В табл. 243 приводятся значения постоянных  $C_\Phi$  и  $C_S$  в этих уравнениях, а также значения  $\theta_n$  для расчета составляющих гармонических осцилляторов, вычисленные по принятым молекулярным постоянным MgF<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций MgF<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> обусловлены неточностью принятых значений основных частот и проведением расчета в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Поскольку для MgF<sub>2</sub> значения всех трех основных частот приняты на основании приближенной оценки, погрешности в вычисленных значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  достигают  $\pm 0,5$ ,  $\pm 2,5$  и  $\pm 4$  кал/моль·град. Для MgCl<sub>2</sub> они составляют около  $\pm 0,3$ ;  $\pm 2$  и  $\pm 3$  кал/моль·град.

Расхождения в значениях термодинамических функций обоих газов, приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, обусловлены использованием несколько отличающихся значений основных частот их молекул и достигают 0,5—1,3 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . Указания о других расчетах термодинамических функций фтористого и хлористого магния в литературе отсутствуют.

#### § 105. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mg, MgO, MgF<sub>2</sub> И MgCl<sub>2</sub> В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции Mg, MgO, MgF<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях (табл. 317, 320, 324 и 327 II тома) вычислены по уравнениям (III.9) — (III.11) на основании значений термодинамических величин, приведенных в табл. 244. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000, 3000° К, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 245.

Таблица 243

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных MgF<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>

| Вещество          | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|-------------------|------------|------------|------------|---------------|---------|
|                   | град       |            |            | кал/моль·град |         |
| MgF <sub>2</sub>  | 848,89     | 532,35 (2) | 1237,4     | 6,8218        | 13,7773 |
| MgCl <sub>2</sub> | 446,03     | 424,44 (2) | 580,96     | 10,1485       | 17,1040 |

Принятые значения термодинамических величин магния и его соединений  
в твердом и жидком состояниях

| Вещество          | Состояние | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $S_{298,15}^{\circ}$ | $C_p^{\circ}$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^{\circ}$ |                |                   | Интервал температуры | $T_m$ | $\Delta H_m$ |
|-------------------|-----------|------------------------------------|----------------------|---------------|--|----------------|-------------------|----------------------|-------|--------------|
|                   |           | кал/моль                           | кал/моль·град        |               | $a$  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ |                      |       |              |
| Mg                | Крист.    | 1190                               | 7,78                 | 5,95          | 5,33                                       | 2,45           | 0,103             | 298,15—923           | 923   | 2 140        |
| Mg                | Жидк.     | —                                  | —                    | —             | 7,9  | —              | —                 | 923—2400             | —     | —            |
| MgO               | Крист.    | 1233                               | 6,43                 | 9,03          | 10,18                                      | 1,74           | 1,48              | 298,15—2100          | —     | —            |
| MgO               | »         | —                                  | —                    | —             | 13,37                                      | 0,205          | —                 | 2100—3075            | 3075  | 18 500       |
| MgO               | Жидк.     | —                                  | —                    | —             | 16,0                                       | —              | —                 | 3075—4800            | —     | —            |
| MgF <sub>2</sub>  | Крист.    | 2370                               | 13,68                | 15,21         | 16,93                                      | 2,52           | 2,20              | 298,15—1536          | 1536  | 13 900       |
| MgF <sub>2</sub>  | Жидк.     | —                                  | —                    | —             | 22,6                                       | —              | —                 | 1536—5000            | —     | —            |
| MgCl <sub>2</sub> | Крист.    | 3300                               | 21,4                 | 17,01         | 18,90                                      | 1,42           | 2,06              | 298,15—987           | 987   | 10 300       |
| MgCl <sub>2</sub> | Жидк.     | —                                  | —                    | —             | 22,1                                       | —              | —                 | 987—3700             | —     | —            |

$$a C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2} \text{ (кал/моль·град).}$$

Mg. Структура магния относится к типу гексагональной плотнейшей упаковки. Полиморфные превращения у магния отсутствуют.

На основании измерений теплоемкости магния, проведенных Клузиусом и Вон [1137] (11—229° К) и Истманом и Родебушем [1442] (74—289° К), Келли [2364] рекомендовал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 7,77 \pm 0,05$  кал/г-атом·град.

Позднее измерения теплоемкости магния при низких температурах проводили Крейг, Крир, Коффер, Бейтс и Уоллес [1210] (12—320° К), Смит [3793] (1—20° К) и Эстерман, Фридберг и Гольдман [1495а] (1,8—4,2° К). Расчет по данным этих авторов приводит к значениям  $S_{298,15}^{\circ} = 7,78 \pm 0,03$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1190 \pm 5$  кал/г-атом, которые принимаются в настоящем Справочнике<sup>1</sup>.

Измерения теплоемкости и энтальпии магния в интервале от 298 до 1050° К были рассмотрены Келли [2363] и Кубашевским [2492], которые рекомендовали для теплоемкости твердого магния уравнения

$$C_p^{\circ} = 6,14 + 1,50 \cdot 10^{-3}T - 0,78 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ [2363],} \quad (\text{XXVI.1})$$

$$C_p^{\circ} = 5,33 + 2,45 \cdot 10^{-3}T - 0,103 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ [2492].} \quad (\text{XXVI.2})$$

Для вычисления термодинамических функций магния в Справочнике принимается второе уравнение, поскольку опубликованные недавно измерения истинной теплоемкости Mg (Саба, Штерретт, Крейг, Уоллес [3572] (293—548° К) практически совпадают с кривой, полученной Кубашевским [2492], и отличаются при комнатной температуре на 4% от величины, вычисленной по уравнению Келли [2363]. Сталл и Мак-Доналд [3893] провели измерения энтальпии кристаллического магния при пяти температурах от 720 до 890° К. Выведенное ими уравнение для теплоемкости магния

$$C_p^{\circ} = 4,463 + 3,697 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (\text{XXVI.3})$$

<sup>1</sup> Сталл и Зинке [3894] на основании частного сообщения Уоллеса (1955 г.) рекомендуют несколько более высокие значения  $S_{298,15}^{\circ} = 7,81$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1195$  кал/г-атом, однако в последующих работах Уоллеса и сотрудников [4134, 3572] сообщается, что измеренные ими значения теплоемкости магния вблизи комнатной температуры на 0,2% меньше найденных ранее [1210].

приводит вблизи температуры плавления Mg к несколько завышенным по сравнению с другими данными значениями теплоемкости, хотя значения энтальпии отличаются от соответствующих значений, вычисленных по принятому в Справочнике уравнению, не более чем на 0,5% (при 900° K).

Для теплоты плавления магния и его теплоемкости в жидком состоянии в литературе приводятся различные значения. Келли [2363] на основании данных Залесинского и Зулинского [4373] и Аубери и Гриффита [590] рекомендовал значения  $\Delta H_{923} = 2,16 \pm 0,14$  ккал/г-атом и  $C_p = 7,4 \pm 0,7$  кал/г-атом·град. Кубашевский, учитывая неопубликованные данные Рейнарта по энтальпии жидкого магния, вычислил значения  $\Delta H_{923} = 2,1 \pm 0,1$  ккал/г-атом [2494] и  $C_p = 8,1 \pm 0,3$  кал/г-атом·град [2492]. Наиболее надежное значение для теплоты плавления магния, равное  $2,14 \pm 0,05$  ккал/г-атом, получили Сталл и Мак-Доналд [3893] из измерений энтальпии твердого и жидкого магния в интервале 720—1055° K. Для теплоемкости жидкого магния Сталл и Мак-Доналд [3893] вывели уравнение

$$C_p = 5,292 + 2,60 \cdot 10^{-3}T - 0,118 \cdot 10^{-5}T^{-2}. \quad (\text{XXVI.4})$$

Согласно этому уравнению, теплоемкость Mg в интервале 923—1100° K возрастает почти линейно от 7,68 до 8,14 кал/г-атом·град. Поскольку данные по энтальпии жидкого магния получены авторами [3893] в сравнительно узком интервале температур (955—1055° K) и имеют некоторый разброс (максимальные отклонения от средних значений достигают  $\pm 0,7\%$ ), авторы Справочника считают, что правильнее вычислить из этих данных значение средней теплоемкости  $C_p = 7,9 \pm 0,2$  кал/г-атом·град. Это значение принимается в Справочнике для вычисления термодинамических функций жидкого магния в интервале 923—1100° K, а также при температурах выше 1100° K<sup>1</sup>.

Значения термодинамических функций магния в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—2400° K, приведены в табл. 317 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 245.

Расхождения между значениями термодинамических функций магния, приведенными в табл. 317 (II) и в первом издании настоящего Справочника, вызваны уточнением теплоты плавления магния и не превышают 0,05 и 0,15 кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  соответственно.

**MgO.** Окись магния известна только в виде кубической модификации (структурный тип NaCl). Измерение теплоемкости окиси магния при низких температурах проводили Гюнтер [1889] (21—84° K), Паркс и Келли [3192] (94—291° K), Джиок и Арчибалд [1711] (20—301° K) и Баррон, Берг и Моррисон [640] (10—270° K). Расчет энтропии MgO при 298,15° K по данным [3192, 1711 и 640] приводит к величинам  $6,4 \pm 0,1$ ;  $6,66 \pm 0,02$  и  $6,43 \pm 0,05$  кал/моль·град, соответственно. Резкое отличие значения, вычисленного по данным Джиока и Арчибалда [1711], объясняется тем, что авторы работы [1711] исследовали препарат MgO, который был получен дегидратацией Mg(OH)<sub>2</sub> при 200—300° C и существенно отличался по своему состоянию от чистых кристаллических образцов MgO, исследованных другими авторами<sup>2</sup>. Наиболее точны данные Баррона, Берга и Моррисона [640], на основании которых в Справочнике принимаются значения  $S_{298,15}^\circ = 6,43 \pm 0,05$  кал/моль·град и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1233 \pm 5$  ккал/моль.

Наиболее точные измерения энтальпии MgO при высоких температурах проведены Магнусом [2732] (288—1040° K) и Уилксом [4268] (303—2073° K). На основании этих данных Келли [2363] составил для теплоемкости MgO в интервале 298—2100° K уравнение, приведенное

<sup>1</sup> Проведенная Сталлом и Зинке [3894] экстраполяция уравнения для теплоемкости жидкого магния до температуры кипения магния 1390° K ( $C_p = 8,9$  кал/г-атом·град) представляется неоправданной, поскольку согласно данным, полученным за последние годы для ряда металлов (см. стр. 146), теплоемкость расплавленных металлов несколько уменьшается с ростом температуры.

<sup>2</sup> Влияние размеров кристаллов MgO на ее теплоемкость исследовали также Лин и Филлипс [2614], которые в интервале 1,5—4° K измерили теплоемкость образца MgO, состоящего из мельчайших частиц размером около 100 Å, и получили значения теплоемкости, которые приблизительно в 10 раз превышают соответствующие значения для макрокристаллов MgO.

в табл. 244. В интервале от  $2100^{\circ}\text{K}$  до температуры плавления  $3075 \pm 30^{\circ}\text{K}$  [917] теплоемкость  $\text{MgO}$  была оценена при помощи линейного уравнения, принимая  $C_{p_{2100}}^{\circ} = 13,80$  [2363] и  $C_{p_{3075}}^{\circ} = 14,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (оценка, см. стр. 145).

Теплота плавления  $\text{MgO}$ , равная  $18,5 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ , принята по Келли [2356], который вычислил это значение из диаграмм состояния двухкомпонентных систем, включающих  $\text{MgO}$ . Величина теплоемкости жидкой  $\text{MgO}$  оценена равной  $16 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Значения термодинамических функций окиси магния в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}4800^{\circ}\text{K}$ , приведены в табл. 320 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 245.

Расхождения между термодинамическими функциями окиси магния, приведенными в табл. 320 (II) и в первом издании настоящего Справочника, не превышают  $0,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  и вызваны уточнением величины  $S_{298,15}^{\circ}$ .

**$\text{MgF}_2$ .** До последнего времени сведения о полиморфизме фтористого магния в литературе отсутствовали. В 1961 г. Бреусов [96a] показал, что у  $\text{MgF}_2$  имеются две различные тетрагональные модификации — низкотемпературная  $\alpha\text{-MgF}_2$  и высокотемпературная  $\beta\text{-MgF}_2$  с температурами плавления  $1255$  и  $1400^{\circ}\text{C}$  соответственно. Кроме этих двух модификаций, Бреусов получил также нестабильную модификацию неустановленной структуры ( $\alpha'\text{-MgF}_2$ ), которая при нагревании до  $900^{\circ}\text{C}$  переходит в высокотемпературную модификацию  $\beta\text{-MgF}_2$ . Экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпии фтористого магния получены только для  $\alpha\text{-MgF}_2$ , а температура и теплота равновесного превращения  $\alpha\text{-MgF}_2$  в  $\beta\text{-MgF}_2$  не определены; поэтому в настоящем Справочнике термодинамические функции кристаллического  $\text{MgF}_2$  вычислены для  $\alpha$ -модификации.

Теплоемкость фтористого магния при температурах от  $54$  до  $297^{\circ}\text{K}$  измерил Тодд [3993], который вычислил значение  $S_{298,15}^{\circ} = 13,68 \pm 0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Поскольку экстраполяция теплоемкости ниже  $51^{\circ}\text{K}$  вносит существенный вклад в значение энтропии  $\text{MgF}_2$  ( $S_{51}^{\circ} = 0,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ), возможную погрешность этого значения при  $298,15^{\circ}\text{K}$  следует увеличить до  $\pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Расчет величины  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$  по данным Тодда [3993] приводит к  $2370 \pm 10 \text{ кал/моль}$ .

Наиболее надежные определения энтальпии кристаллического и жидкого  $\text{MgF}_2$  проведены Нейлором [3035] ( $298\text{—}1760^{\circ}\text{K}$ ). Келли [2363] оценивает точность этих измерений в  $\pm 0,5\%$ . В табл. 244 приведено уравнение для теплоемкости  $\text{MgF}_2$  в интервале от  $298^{\circ}\text{K}$  до температуры плавления  $1536^{\circ}\text{K}$  [3508], а также значения теплоты плавления  $\text{MgF}_2$   $\Delta H_{1536} = 13,9 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$  и теплоемкости жидкого  $\text{MgF}_2$   $C_p^{\circ} = 22,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , полученные Нейлором [3035]. Последнее значение принималось для расчета термодинамических функций жидкого  $\text{MgF}_2$  при температурах выше  $1760^{\circ}\text{K}$ .

Значения термодинамических функций фтористого магния в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}5000^{\circ}\text{K}$ , приведены в табл. 324 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 245.

Таблицы термодинамических функций  $\text{MgF}_2$ , приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**$\text{MgCl}_2$ .** Хлористый магний известен в виде ромбоэдрической модификации (слоистая структура типа  $\text{CdCl}_2$ ).

Келли и Мур [2366] измерили теплоемкость  $\text{MgCl}_2$  в интервале  $54\text{—}295^{\circ}\text{K}$  и вычислили  $S_{298,15}^{\circ} = 21,4 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Погрешность этого значения определяется в основном значительным вкладом энтропии при  $T = 54^{\circ}\text{K}$ , которая была оценена экстраполяцией теплоемкости  $\text{MgCl}_2$  ниже  $50^{\circ}\text{K}$  ( $S_{50}^{\circ} = 1,74 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ). Значение энтальпии  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3300 \pm 20 \text{ кал/моль}$  вычислено по данным Келли и Мур [2366].

Измерения энтальпии  $\text{MgCl}_2$  при температурах выше  $298^{\circ}\text{K}$  проводились рядом авторов (ссылки на работы см. у Келли [2363]), однако наиболее надежные данные получены Мур [2942] в интервале  $298\text{—}1428^{\circ}\text{K}$ . Рекомендованные автором [2942] уравнение для теплоемкости кристаллического  $\text{MgCl}_2$  (см. табл. 244), значение теплоты плавления  $\text{MgCl}_2$   $\Delta H_{987} = 10,3 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$  и значение теплоемкости жидкого  $\text{MgCl}_2$   $C_p^{\circ} = 22,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  принимаются в настоящем Справочнике. Последнее значение использовалось для расчета термодинамических функций жидкого  $\text{MgCl}_2$  при температурах выше  $1400^{\circ}\text{K}$ .

Таблица 245

Погрешности (в кал/моль·град) значений  $\Phi_T^*$  магния и его соединений в твердом и жидком состояниях

| T, °K             | 298   | 1000  | 1500  | 2000 | 3000 |
|-------------------|-------|-------|-------|------|------|
| Mg                | ±0,03 | ±0,06 | ±0,12 | ±0,3 | —    |
| MgO               | ±0,05 | ±0,15 | ±0,2  | ±0,3 | ±0,6 |
| MgF <sub>2</sub>  | ±0,1  | ±0,15 | ±0,2  | ±0,5 | ±1,0 |
| MgCl <sub>2</sub> | ±0,2  | ±0,3  | ±0,4  | ±0,7 | ±1,2 |

Значения термодинамических функций хлористого магния в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3700° K, приведены в табл. 327 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 245.

Таблицы термодинамических функций MgCl<sub>2</sub>, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

### § 106. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием магния является **Mg (крист.)**.

**Mg (газ)**. В табл. 246 приведены значения теплоты сублимации магния, вычисленные при помощи принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций Mg на основании измерений давления насыщенных паров магния, выполненных различными авто-

Таблица 246

Результаты вычисления теплоты сублимации магния

| Авторы  | Год  | Метод             | Интервал температур °K | Число измерений | $\Delta H_{s_0}$ , ккал/г-атом |
|---|------|-------------------|------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Руфф, Хартманн [3554] . .                       | 1924 | Метод кипения     | 911—1359               | 11              | 34,65±0,1                      |
| Хартманн, Шнейдер [1967] .                      | 1929 | » »               | 1023—1271              | 13              | 35,38±0,05                     |
| Лейтгебель [2588] . . . . .                     | 1931 | » »               | 1370                   | 1               | 34,93                          |
| Баур, Бруннер [691] . . . .                     | 1934 | » »               | 926—1283               | 8               | 34,96±0,4                      |
| Колман, Эджертон [1155] . .                     | 1935 | Эффузионный метод | 700—738                | 8               | 35,01±0,02                     |
| Шнейдер, Эш [3642] . . . .                      | 1939 | Метод кипения     | 1376                   | 1               | 35,06                          |
| Шнейдер, Штолль [3644] . .                      | 1941 | Метод протока     | 817—1067               | 3               | 35,02±0,12                     |
| Веттер, Кубашевский [4105]                      | 1953 | » »               | 973—1073               | 2               | 34,92±0,12                     |
| Приселков, Цепляева, Сапожников [27а] . . . . . | 1957 | Эффузионный метод | 668—782                | 18              | 34,74±0,05                     |
| Смит, Смит [3785] . . . . .                     | 1959 | »                 | 626—818                | —               | 34,9                           |

рами. Величины, вычисленные на основании данных, полученных методом определения температуры кипения, методом протока и эффузионным методом, находятся в удовлетворительном соответствии.

В настоящем Справочнике принимается округленное среднее значение теплоты сублимации магния

$$\Delta H_{s_0}(\text{Mg, крист.}) = 35,0 \pm 0,2 \text{ ккал/г-атом.}$$

Наиболее высокое значение теплоты сублимации  $\Delta Hs_0 = 35,38 \pm 0,05$  ккал/г-атом было вычислено по результатам работы Хартманна и Шнейдера [1967]. Следует отметить, что авторы ряда справочников [2355, 3508, 3894] считают эту работу наиболее надежной.

**Mg<sup>+</sup> (газ).** Согласно Мур [2941], потенциал ионизации атома магния равен  $61\,669,14$  см<sup>-1</sup>, или

$$I(\text{Mg}) = 176,328 \text{ ккал/г-атом.}$$

Погрешность этого значения составляет около 1 ккал/г-атом. Это значение принимается в Справочнике, ему соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{Mg}^+, \text{газ}) = 211,328 \pm 0,2 \text{ ккал/г-атом.}$$

**MgO (крист.).** Теплота сгорания магния определялась неоднократно. Результаты многих измерений, выполненных до 1936 г., приведены в справочнике Быховского и Россини [813]. Наиболее точные измерения теплоты сгорания магния были проведены Холли и Хубером [2108] и Воробьевым и Скуратовым [129, 1296]. В этих работах были получены значения  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{MgO}, \text{крист.})$ , равные  $-143,70 \pm 0,12$  ккал/моль и  $-143,92 \pm 0,26$  ккал/моль соответственно.

Шомейт и Хафман [3649] с высокой точностью измерили теплоты растворения в соляной кислоте металлического магния ( $-111,322 \pm 0,041$  ккал/г-атом) и окиси магния ( $-35,799 \pm 0,021$  ккал/моль) и получили теплоту образования окиси магния  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -143,84 \pm 0,05$  ккал/моль. Это значение совпадает в пределах возможных ошибок с результатами измерений Холли и Хубера [2108] и Воробьева и Скуратова [129, 1296].

В Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{MgO}, \text{крист.}) = -143,84 \pm 0,1 \text{ ккал/моль.}$$

**MgO (газ).** Давление паров окиси магния измеряли Руфф и Шмидт [3564] методом определения температуры кипения ( $2723-2903^\circ$  К) и Бруэр и Портер [929] эффузионным методом ( $2040-2200^\circ$  К). Пересчет [296] результатов этих работ с учетом образования в парах O, O<sub>2</sub>, Mg и MgO (основное состояние <sup>1</sup>Σ) привел к значениям теплоты сублимации окиси магния  $\Delta Hs_0 = 144$  [3564] и  $129$  ккал/моль [929], или  $D_0(\text{MgO}) = 93$  и  $108$  ккал/моль соответственно. Диссоциация окиси магния в парах протекает, по данным [3564], на 70%, а по данным [929] — на 20–70% (в зависимости от температуры). Однако результаты этих работ не могут считаться надежными вследствие восстановительных условий в эффузионной ячейке и ошибки в температурной шкале [932].

В работе Бруэра и Портера [929] была исследована также зависимость интенсивности излучения зеленой системы полос MgO от температуры и найдено значение теплоты сублимации окиси магния в возбужденном состоянии  $\Delta Hs_0 = 185 \pm 15$  ккал/моль. Для пересчета к основному состоянию MgO авторы работы [929] сравнивали интенсивности зеленой и ультрафиолетовой систем полос и нашли  $\Delta Hs_0 = 115 \pm 35$  ккал/моль. Однако, как указывается в работах [3225, 122, 1670], отнесение ультрафиолетовой системы полос к спектру MgO оказалось ошибочным (см. стр. 810).

Портер, Чупка и Инграм [3305] исследовали состав продуктов испарения окиси магния масс-спектрометрическим методом и пришли к выводу, что основным продуктом испарения окиси магния являются атомы магния (отношение Mg : MgO в парах составляет более 1000) и что  $\Delta Hs_0(\text{MgO}, \text{крист.}) > 149,4$  ккал/моль, а  $D_0(\text{MgO}) < 90$  ккал/моль (в предположении, что основным состоянием молекулы окиси магния является состояние <sup>3</sup>Σ). Пересчет данных [3305] в предположении, что основным состоянием MgO является состояние <sup>1</sup>Σ, дает  $D_0(\text{MgO}) < 94$  ккал/моль. Однако, как было показано Медведевым [298] (см. также разделы по выбору значений энергии диссоциации CaO, SrO и BaO), масс-спектрометрические измерения приводят к заниженным значениям  $D_0(\text{MgO})$  вследствие диссоциации молекул MgO при ионизации.

Существенно более точные сведения об энергии диссоциации MgO могут быть получены на основании спектроскопических измерений константы равновесия диссоциации окиси магния в пламенах. Хульдт и Лагерквист [2149] исследовали равновесие диссоциации окиси

магния в ацетилено-воздушном пламени и нашли  $D_0(\text{MgO}) = 120 \text{ ккал/моль}$ . Однако в работах [917, 122] было отмечено, что в работе Хульдта и Лагерквиста [2149] имеются ошибки. Вейц и Гурвич [122] определили константы равновесия диссоциации  $\text{MgO}$  на основании измерения абсолютных и относительных интенсивностей линий магния в ацетилено-воздушных, ацетилено-кислородных и водородно-кислородных пламенах, температура которых изменялась от  $2430$  до  $3250^\circ \text{К}$ . Значение энергии диссоциации окиси магния, найденное в этой работе в предположении, что основным состоянием молекулы  $\text{MgO}$  является состояние  $^1\Sigma$  (см. стр. 810),

$$D_0(\text{MgO}) = 100 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

принимается в Справочнике. Это значение удовлетворительно согласуется с результатами теоретического расчета, выполненного Гаспаром и Ксавицким [1656], которые нашли  $D_0(\text{MgO}) = 103,7 \text{ ккал/моль}$ .

Принятому значению соответствуют

$$\Delta H_s^0(\text{MgO, крист.}) = 136,833 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{MgO, газ}) = -6,013 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

После окончания расчетов таблиц термодинамических свойств веществ, рассматриваемых в этой главе, была опубликована работа Булевич и Сагдена [1012], которые исследовали диссоциацию окиси магния методом фотометрии пламен, разработанным в лаборатории Сагдена [2206, 3898, 1011, 1010]. В предположении, что основным электронным состоянием  $\text{MgO}$  является триплетное состояние  $^3\Sigma$ , авторы работы [1012] рекомендуют для  $D_0(\text{MgO})$  значение  $98 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ , которое является средним из значений, полученных тремя независимыми путями. Пересчет результатов работы [1012] в предположении, что основным состоянием молекулы  $\text{MgO}$  является состояние  $^1\Sigma$ , приводит к значению  $D_0(\text{MgO}) = 102 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ , совпадающему в пределах ошибок с принятым в Справочнике. Следует отметить, что авторы работы [1012] специально подчеркивают, что найденное ими значение  $D_0(\text{MgO})$  находится в наилучшем согласии со значением  $D_0(\text{MgO}) = 100 \text{ ккал/моль}$ , полученным в работе [122] и принимаемым в настоящем Справочнике.

**MgH (газ).** Графическая экстраполяция колебательных уровней энергии состояния  $X^2\Sigma$  молекулы  $\text{MgH}$  приводит к значению  $D_0(\text{MgH}) \sim 16\,000 \text{ см}^{-1}$ , или  $46 \text{ ккал/моль}$ . Это значение принимается Гейдоном [1668]. Гунч [1897] на основании наблюдения преддиссоциации в состоянии  $S^2\Pi$  этой молекулы предположения, что в состоянии  $S^2\Pi$  молекула  $\text{MgH}$  диссоциирует на атомы  $\text{Mg}(^3P) + \text{H}(^2S)$ , получил  $D_0(\text{MgH}) \leq 20\,000 \text{ см}^{-1}$ , или  $\leq 58 \text{ ккал/моль}$ .

Более точное значение энергии диссоциации, по-видимому, может быть найдено при изучении состояния  $V^2\Sigma$  молекулы  $\text{MgH}$ , которое должно благодаря малой величине  $\omega_e$  иметь потенциальную кривую с плоским минимумом. Однако до настоящего времени в спектре  $\text{MgH}$  наблюдались переходы только на нижний колебательный уровень ( $v' = 0$ ) этого состояния. Тем не менее даже предполагая, что уровень с  $v' = 1$  состояния  $V^2\Sigma$  не существует, для нижней границы энергии диссоциации  $\text{MgH}$  получаем значение  $16\,600 \text{ см}^{-1}$ , или  $47,5 \text{ ккал/моль}$ .

Однозначный выбор между тремя рассмотренными величинами затруднен, особенно учитывая ненадежность графической экстраполяции для состояния  $X^2\Sigma$ , в котором наблюдались только уровни с  $v \leq 3$ . Поэтому в Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{MgH}) = 51 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

близкое к среднему ( $18\,000 \text{ см}^{-1}$ ) из приведенных выше. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{MgH, газ}) = 35,632 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

**MgF (газ).** В литературе отсутствуют экспериментальные данные о величине энергии диссоциации молекулы  $\text{MgF}$ . Оценка этой величины линейной экстраполяцией колебательных уровней состояния  $X^2\Sigma$  молекулы  $\text{MgF}$  по постоянным, принятым выше (см. стр. 813), приводит к значению порядка  $35\,000 \text{ см}^{-1}$ , или  $95 \text{ ккал/моль}$ . Это значение принимается Герцбергом [2020] и в справочнике [649]. Гейдон [1668] на основании тех же соображений, что и

для BeF (см. стр. 803), уменьшает значение, полученное линейной экстраполяцией, и рекомендует 74 ккал/моль. В первом издании настоящего Справочника было отмечено, что такое уменьшение необоснованно, а величина, полученная линейной экстраполяцией, может рассматриваться только как нижняя граница энергии диссоциации MgF. Если предположить, что у галогенидов элементов II группы соотношение между энергией диссоциации молекулы и величиной, найденной линейной экстраполяцией уровней основного состояния, сохраняется примерно постоянным, аналогично тому, как это имеет место у соединений элементов III группы, то энергия диссоциации MgF должна быть близка к 125 ккал/моль.

Корреляция электронных состояний атомов Mg и F и молекулы MgF показывает, что три первых диссоциационных предела этой молекулы соответствуют атомам  $Mg(^1S) + F(^2P)$ ,  $Mg(^3P) + F(^2P)$  и ионам  $Mg^{+}(^3S) + F^{-}(^1S)$ , причем второй и третий диссоциационный пределы расположены на 21 900 и 32 700  $см^{-1}$  выше первого. Нижнему диссоциационному пределу  $Mg(^1S) + F(^2P)$  соответствуют два состояния MgF —  $^2\Sigma$  и  $^2\Pi$ , которые в нулевом приближении должны иметь отталкивательные потенциальные кривые. Однако, если учесть возмущение этих состояний состояниями  $^2\Sigma^{+}$  и  $^2\Pi$ , коррелирующими с более высокими диссоциационными пределами, в частности состоянием  $^2\Sigma^{+}$ , коррелирующим с состояниями  $Mg^{+}(^2S) + F^{-}(^1S)$ <sup>1</sup>, можно предполагать, что они являются стабильными нижними состояниями MgF.

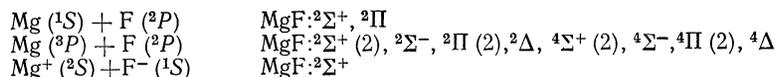
Поскольку в спектре MgF системы полос  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  и  $C^2\Sigma - X^2\Sigma$  достаточно интенсивны, верхние состояния  $^2\Sigma$  этих систем являются, очевидно, состояниями  $^2\Sigma^{+}$ . Состояние  $B^2\Sigma^{+}$  молекулы MgF может коррелировать только с диссоциационным пределом  $Mg(^3P) + F(^2P)$ , в то же время состояние  $C^2\Sigma$  может быть связано как с этим диссоциационным пределом, так и с более высоким, соответствующим  $Mg^{+}(^2S) + F^{-}(^1S)$ . Энергии диссоциации MgF в состояниях  $B^2\Sigma^{+}$  и  $C^2\Sigma^{+}$ , найденные линейной экстраполяцией по постоянным, принятым выше, равны 22 500 и 36 000  $см^{-1}$  соответственно. Этим значениям соответствуют следующие значения энергии диссоциации MgF в основном состоянии: около 38 000 и 56 000  $см^{-1}$  (если MgF в состоянии  $C^2\Sigma^{+}$  диссоциирует на ионы  $Mg^{+}(^2S) + F^{-}(^1S)$ )<sup>2</sup> или 45 000  $см^{-1}$  (если MgF в состоянии  $C^2\Sigma$  диссоциирует на  $Mg(^3P) + F(^2P)$ ).

Энергия диссоциации MgF в состоянии  $A^2\Pi$ , найденная линейной экстраполяцией, равна 34 500  $см^{-1}$ . Если принять, что MgF в состоянии  $A^2\Pi$  диссоциирует на атомы  $Mg(^1S) + F(^2P)$  и экстраполяция ведет к этому диссоциационному пределу, энергия диссоциации MgF должна быть близка к 62 000  $см^{-1}$ . Такое значение для  $D_0(MgF)$  представляется слишком высоким<sup>3</sup>, и можно предполагать, что, так же как и в случае BeF, линейная экстраполяция колебательных уровней MgF в состоянии  $A^2\Pi$  приводит к диссоциационному пределу, соответствующему возбужденному состоянию атома Mg. Тогда энергия диссоциации MgF, полученная в результате ее оценки экстраполяцией колебательных уровней MgF в состоянии  $A^2\Pi$ , равна 62 000 — 21 900  $\approx$  40 000  $см^{-1}$ , что хорошо согласуется со значением, вычисленным выше при помощи экстраполяции уровней состояния  $B^2\Sigma$ .

Последнее обстоятельство, по-видимому, подтверждает предположение, что линейная экстраполяция нижних колебательных уровней состояний  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma$  молекулы MgF приводит к общему диссоциационному пределу. Аналогичное положение также имеет место в случае CaF.

На основании изложенного видно, что значения энергии диссоциации молекулы MgF, полученные в результате экстраполяции колебательных уровней четырех состояний этой молекулы, лежат в интервале от 35 000 до 56 000  $см^{-1}$ , или от 95 до 160 ккал/моль. Поскольку

<sup>1</sup> Согласно правилам Вигнера — Витмера, имеет место следующая корреляция электронных состояний атомов (и ионов) с состояниями молекулы MgF:



<sup>2</sup> Если состояние  $C^2\Sigma$  коррелирует с ионами  $Mg^{+}$  и  $F^{-}$ , линейная экстраполяция для этого состояния должна давать заниженное значение.

<sup>3</sup> При  $D_0(MgF) \sim 62\,000\,см^{-1}$  энергия диссоциации MgF в состоянии  $B^2\Sigma^{+}$  должна иметь величину порядка 47 000  $см^{-1}$ , т. е. превышать величину, найденную линейной экстраполяцией, более чем в два раза.

в настоящее время обоснованный выбор между этими значениями невозможен, в Справочнике для энергии диссоциации  $\text{MgF}$  принимается значение

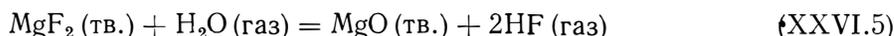
$$D_0(\text{MgF}) = 120 \pm 20 \text{ ккал/моль},$$

которое близко к среднему из приведенных выше. Отметим, что оно практически совпадает с величиной средней энергии связи в молекуле  $\text{MgF}_2$ . Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{MgF}, \text{газ}) = -66,5 \pm 20 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{MgF}_2$  (крист.).** Тепловые эффекты реакций осаждения фтористого магния из растворов хлористого и сернокислого магния, измеренные Петерсеном [3227] и Гунтцем [1898], равны  $-29,1$  и  $+1,7$  ккал/моль соответственно. Быховский и Россини [813] по этим данным получили для теплоты образования фтористого магния значение  $-263,8$  ккал/моль.

Пересчет данных Доманжа [1361] по равновесию



дал для теплового эффекта этой реакции значение  $\Delta H_0 = 50,9$  ккал/моль, которому соответствует теплота образования фтористого магния  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -266,2$  ккал/моль.

Бруэр [1093] оценил энтропию  $\text{MgF}_2$  и, основываясь на данных по произведению растворимости и энтропии иона магния [2564], вычислил значение теплоты образования фтористого магния  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -261,6$  ккал/моль.

Торгесон и Сахама [4001] измерили теплоту растворения гидроокиси магния в горячей плавиковой кислоте ( $\Delta H_{73,7^\circ\text{C}} = -29,09 \pm 0,02$  ккал/моль) и теплоту превращения окиси магния в гидроокись ( $\Delta H_{298,15} = -8,85 \pm 0,025$  ккал/моль). При помощи этих значений и с учетом результатов работы Петерсена [3227] и Гунтца [1898] авторы справочника [3508] вычислили значение теплоты образования фтористого магния  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -263,5$  ккал/моль.

В работе Гросса, Хеймана и Леви [1864] измерялась теплота взаимодействия металлического алюминия с фтористым свинцом. В качестве побочного результата этими авторами была получена также теплота образования фторида магния  $-268$  ккал/моль. Измерение теплоты образования  $\text{MgF}_2$  не было основной целью этой работы, и сами авторы [1864] по ряду причин считают возможным, что найденное ими значение завышено.

В настоящем Справочнике принимается значение теплоты образования кристаллического фтористого магния

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{MgF}_2, \text{крист.}) = -263,5 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

вычисленное авторами справочника [3508] на основании измерений теплот растворения.

**$\text{MgF}_2$  (газ).** Давление насыщенных паров фтористого магния измерялось методом определения температуры кипения Руффом и Ле-Буше [3559] ( $1934-2129^\circ\text{K}$ ) и эффузионным методом Евсеевым и Пожарской [22] ( $1282-1462^\circ\text{K}$ ). Расчет теплоты сублимации  $\text{MgF}_2$  по этим данным приводит к значениям  $85,9 \pm 0,4$  и  $86,04 \pm 0,1$  ккал/моль соответственно. Результаты электронографических исследований [8], а также хорошее совпадение значений теплоты сублимации, вычисленных по результатам измерений давлений паров в широком интервале температур ( $1300-2100^\circ\text{K}$ ), свидетельствуют об отсутствии заметной ассоциации или диссоциации паров  $\text{MgF}_2$  в условиях опытов в работах [3559, 22].

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации фтористого магния

$$\Delta H_s_0(\text{MgF}_2, \text{крист.}) = 86 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствуют

$$D_0(\text{MgF}_2) = 248,569 \pm 2,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H^\circ f_0(\text{MgF}_2, \text{газ}) = -176,569 \pm 2,2 \text{ ккал/моль}.$$

**$\text{MgCl}$  (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней состояния  $X^2\Sigma$  по постоянным, приведенным в табл. 240, приводит к значению  $D_0(\text{MgCl}) \sim 74$  ккал/моль, которое рекомендуется Герцбергом [2020] и в справочнике [649]. Гейдон [1668] принимает более низкое значение ( $58$  ккал/моль), полученное графической экстраполяцией уровней состояния

$A^2\Pi$  на основании предположения, что состояние  $A^2\Pi$  коррелирует с состояниями  $Mg(^3P) + Cl(^2P)$ . В то же время, если оценить энергию диссоциации  $MgCl$  на основании графической экстраполяции значений  $\Delta G_{v+1/2}$  в состоянии  $A^2\Pi$  в зависимости от  $v$  или  $G_0(v)$ , приняв при этом, что состояния  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$  имеют общий диссоциационный предел, то соответствующее значение будет примерно равно 100 ккал/моль.

Обоснованный выбор между приведенными значениями затруднителен ввиду недостаточности имеющихся данных для проведения надежной графической экстраполяции уровней состояния  $A^2\Pi$ . На основании рассмотренных данных и сопоставления энергий диссоциации молекул  $BeF$ ,  $MgF$  и  $BeCl$  со значениями, полученными линейной экстраполяцией для состояний  $X^2\Sigma$ , и средними энергиями связей в молекулах  $MeX_2$  в Справочнике принимается:

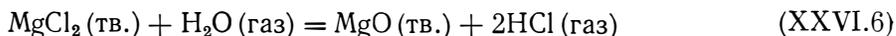
$$D_0(MgCl) = 90 \pm 15 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(MgCl, \text{газ}) = -26,45 \pm 15 \text{ ккал/моль.}$$

**$MgCl_2$  (крист.).** Определить теплоту образования хлористого магния методом сжигания магния в хлоре не удастся [3720], так как магний плохо сгорает в хлоре вследствие высокой температуры кипения хлористого магния.

Сано [3579] исследовал равновесие



и нашел, что теплота этой реакции равна  $\Delta H_{298,16} = 20,2$  ккал/моль, чему соответствует теплота образования хлористого магния  $-150,4$  ккал/моль.

Более точное значение теплоты образования хлористого магния может быть найдено на основании данных по теплотам растворения металлического магния и хлористого магния в соляной кислоте. Из многочисленных работ, посвященных этому вопросу (библиография приведена в справочниках [813, 3508]), лучшей является работа Шомейта и Хафмана [3649]. Эти авторы очень точно измерили теплоту растворения магния в 1 *N* соляной кислоте  $\Delta H_{298,16} = -111\,322 \pm 41$  ккал/моль (эта величина была подтверждена измерениями Уэструма и Айринга [4223]) и теплоту растворения хлористого магния в соляной кислоте  $\Delta H_{298,16} = -36\,566 \pm 18$  ккал/моль. По этим данным было вычислено значение теплоты образования хлористого магния:

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(MgCl_2, \text{крист.}) = -153,4 \pm 0,2 \text{ ккал/моль,}$$

принятое в настоящем Справочнике. При вычислении дифференциальной теплоты растворения хлористого водорода авторами Справочника были использованы более точные значения [3508], чем объясняется различие полученной величины и величины  $-153,2$  ккал/моль, вычисленной авторами [3649].

**$MgCl_2$  (газ).** Давление насыщенных паров хлористого магния в интервале температур 1056—1401° К измерялось Майером [2744] (см. [148], стр. 103). Расчет теплоты сублимации  $MgCl_2$  по этим данным приводит к величине  $\Delta H_{S_0} = 52,8$  ккал/моль. Принятому в Справочнике значению теплоты сублимации  $MgCl_2$

$$\Delta H_{S_0}(MgCl_2, \text{крист.}) = 52,8 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(MgCl_2, \text{газ}) = -100,516 \pm 2 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(MgCl_2) = 192,616 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

**$MgN$  (газ).** В литературе отсутствуют экспериментальные данные, на основании которых можно было бы вычислить энергию диссоциации  $MgN$ .

Маргрейв и Стапитанонда [2777] предложили использовать ионную модель для вычисления энергии диссоциации нитридов первых трех групп Периодической системы. Эта модель ранее применялась для вычисления энергий диссоциации окислов, гидридов и галоидных

соединений металлов [3444, 2443, 2770, 928]. Межатомные расстояния нитридов ( $r_{\text{Me-N}}$ ) оценивались при этом при помощи ионных радиусов. Принимая значение сродства атома азота к электрону равным  $-26$  ккал/моль [2769], значение энергии ионизации магния  $61\,669,14$  см $^{-1}$  [2941] и два значения ионного радиуса азота  $1,08$  и  $0,7$  Å, Маргрэйв и Стапитанонда получили для  $D_0(\text{MgN})$  значения, равные  $45$  и  $101$  ккал/моль, соответственно. Используя принятое в Справочнике значение межатомного расстояния в молекуле MgN  $r_{\text{Mg-N}} = 1,55 \pm 0,08$  Å и значение сродства атома азота к электрону, равное нулю (рекомендация Притчарда и Скиннера [3331]), по методу Маргрэйва и Стапитанонды было найдено  $D_0(\text{MgN}) = 38 \pm 11$  ккал/моль.

Оценка  $D_0(\text{MgN})$  на основании сопоставления энергий диссоциации нитридов элементов второго периода Периодической системы приводит к близкому значению, равному  $35$  ккал/моль.

Для дальнейших расчетов в Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{MgN}) = 35 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{MgN, газ}) = 112,536 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 247

Принятые значения (в ккал/моль) термодимических величин магния и его соединений

| Вещество          | Состояние | $D_0, I$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H_{293,15}^\circ - H_0^\circ$ | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ |
|-------------------|-----------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Mg                | Крист.    | 35 000 <sup>a</sup>           | 0                    | 0                           | 0                           | 1160                           | 1190                           |
| Mg                | Газ       | —                             | 35 000               | 35 296                      | 35 291                      | 1456                           | 1481                           |
| Mg <sup>+</sup>   | »         | 176 328 <sup>b</sup>          | 211 328              | 213 080                     | 213 100                     | 1456                           | 1481                           |
| MgO               | Крист.    | 136 833 <sup>a</sup>          | -142 846             | -143 838                    | -143 840                    | 1188                           | 1233                           |
| MgO               | Газ       | 100 000                       | -6 013               | -6 102                      | -6 112                      | 2091                           | 2129                           |
| MgH               | »         | 51 000                        | 35 632               | 35 519                      | 35 507                      | 2039                           | 2074                           |
| MgF               | »         | 120 000                       | -66 500              | -66 592                     | -66 603                     | 2105                           | 2143                           |
| MgF <sub>2</sub>  | Крист.    | 86 000 <sup>a</sup>           | -262 569             | -263 508                    | -263 500                    | 2294                           | 2370                           |
| MgF <sub>2</sub>  | Газ       | 248 569                       | -176 569             | -177 217                    | -177 227                    | 2585                           | 2643                           |
| MgCl              | »         | 90 000                        | -26 450              | -26 494                     | -26 503                     | 2193                           | 2234                           |
| MgCl <sub>2</sub> | Крист.    | 52 800 <sup>a</sup>           | -153 316             | -153 414                    | -153 400                    | 3215                           | 3300                           |
| MgCl <sub>2</sub> | Газ       | 192 616                       | -100 516             | -100 930                    | -100 934                    | 2899                           | 2966                           |
| MgN               | »         | 35 000                        | 112 536              | 112 434                     | 112 423                     | 2076                           | 2113                           |

<sup>a</sup> Приведена теплота сублимации.

<sup>b</sup> Приведен потенциал ионизации.

## КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ И ИХ ОКИСЛЫ

(Ca, Ca<sup>+</sup>, CaO, Sr, Sr<sup>+</sup>, SrO, Ba, Ba<sup>+</sup>, BaO)

В настоящей главе рассмотрены термодинамические свойства кальция, стронция и бария, их однозарядных ионов и окислов. В системах кальций — кислород и стронций — кислород не были обнаружены в значительных количествах какие-либо другие соединения, помимо металла и двухатомного окисла [3213]. Система барий — кислород значительно более сложная. В состав этой системы могут входить (BaO)<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>O и Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2170]. Отсутствие сведений о структуре и молекулярных постоянных этих соединений затрудняет расчет их термодинамических свойств.

Галоидные соединения кальция, стронция и бария и соединения этих элементов с водородом в Справочнике не рассматриваются. В Справочник включены ионизованные газы Ca<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup> и Ba<sup>+</sup>, поскольку ионизация соответствующих атомов становится существенной уже при температурах 4000—6000° К.

## § 107. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

## Атомы и одноатомные ионы

Ca. Атом Ca в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ , которой соответствует один терм  $^1S$ . При возбуждении одного  $4s$ -электрона возникает группа термов  $\dots 3p^6 4s(^2S)nl$ , сериальная граница которой расположена на  $49\,304,8\text{ см}^{-1}$  выше нижнего терма. Эта группа состоит из синглетных и триплетных термов с  $L = l$ . При возбуждении второго  $4s$ -электрона атома Ca образуются группы серий типа  $\dots 3s^2 3p^6 nl(^2L)n'l'$ . Термы первой серии этого типа  $\dots 3s^2 3p^6 3d(^2D)nl'$  имеют невысокие энергии возбуждения (начиная с  $35\,000\text{ см}^{-1}$ ), а ее сериальная граница лежит примерно на  $63\,000\text{ см}^{-1}$  выше нижнего состояния  $^1S$ . Эта группа состоит из синглетных и триплетных термов с  $L=2$  при  $l'=0$ ,  $L=1$ ,  $2$ ,  $3$  при  $l'=1$  и  $L=l'$ ,  $l' \pm 1$  и  $l' \pm 2$  при  $l' \geq 2$ . Термы других серий типа  $\dots 4p(^2P)nl$ ,  $\dots 5s(^2S)nl$  и т. д. имеют существенно более высокие энергии возбуждения. То же самое касается термов, связанных с возбуждением внутренних электронов Ca с главным квантовым числом 2 и 3.

В табл. 248 приведены уровни энергии атома Ca, принадлежащие к группам термов  $\dots 4s(^2S)nl$  и  $\dots 3d(^2D)nl'$ , а также термы с электронной конфигурацией  $\dots 4p^2$  и  $\dots 3d^2$ . Энергии этих уровней приняты на основании данных, рекомендуемых Мур [2941], причем уровни с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения. Поскольку у Мур приведены данные не для всех термов группы  $\dots 3p^6 4s(^2S)nl$  и только для нескольких термов группы  $\dots 3p^6 3d(^2D)nl'$ , энергии всех остальных термов были оценены в соответствии с методикой, описанной выше (см. стр. 38). Так, термам группы  $\dots 4s(^2S)nl$  с  $L > 3$  и  $n \leq 11$  приписывалась энергия термов с  $L = 3$  и данным значением  $n$ . Термы группы  $\dots 3d(^2D)nl'$  с  $n \geq 5$  из-за отсутствия данных, необходимых для более точной оценки, были отнесены к границе серии.

В табл. 248 термы, принятые на основании оценок, отмечены звездочкой. Максимальные ошибки при оценке энергий возбуждения по принятой методике допущены для состояний  $\dots 4s(^2S)5p^2G$  и  $\dots 3d(^2D)6d'^3P$ ; они могут иметь величину порядка  $1500$  и  $3500\text{ см}^{-1}$  соответственно.

## Уровни энергии атома кальция

| Номер<br>уровня | Состояние   |  | Статис-<br>тический<br>вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|---|--|----------------------------|------------------------------|
|                 | электронная<br>конфигурация   | терм   |                            |                              |
| 0               | ...4s <sup>2</sup>  | <sup>1</sup> S   | 1                          | 0,00                         |
| 1               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 4p  | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>  | 1                          | 15157,91                     |
| 2               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 4p  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub>  | 3                          | 15210,067                    |
| 3               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 4p  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>  | 5                          | 15315,948                    |
| 4               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 3d  | <sup>3</sup> D   | 15                         | 20356,6                      |
| 5               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 3d  | <sup>1</sup> D   | 5                          | 21849,61                     |
| 6               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 4p  | <sup>1</sup> P   | 3                          | 23652,32                     |
| 7               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 5s  | <sup>3</sup> S   | 3                          | 31539,51                     |
| 8               | ...4s ( <sup>2</sup> S) 5s  | <sup>1</sup> S   | 1                          | 33317,25                     |
| 9               | ...3d ( <sup>2</sup> D) 5p'   | <sup>3</sup> F, <sup>1</sup> D                                     | 26                         | 35832                        |
| 10              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 5p<br>...3d ( <sup>2</sup> D) 4p'                       | <sup>3</sup> P<br><sup>1</sup> P                                   | 12                         | 36607                        |
| 11              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 4d  | <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> D                                     | 20                         | 37640                        |
| 12              | ...3d ( <sup>2</sup> D) 4p'<br>...4p <sup>2</sup>                               | <sup>3</sup> D<br><sup>3</sup> P                                   | 24                         | 38336                        |
| 13              | ...3d ( <sup>2</sup> D) 4p'   | <sup>3</sup> P   | 9                          | 39338                        |
| 14              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 6s<br>...3d ( <sup>2</sup> D) 4p'<br>...4p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> S<br><sup>1</sup> F<br><sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D | 16                         | 40592                        |
| 15              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 6s<br>...4s ( <sup>2</sup> S) 5p                        | <sup>1</sup> S<br><sup>1</sup> P                                   | 4                          | 41705                        |
| 16              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 4f<br>...4s ( <sup>2</sup> S) 6p                        | <sup>1</sup> F, <sup>3</sup> F<br><sup>3</sup> P                   | 37                         | 42290                        |
| 17              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 5d  | <sup>3</sup> D, <sup>1</sup> D                                     | 20                         | 42789                        |
| 18              | ...4s ( <sup>2</sup> S) 6p<br>...4s ( <sup>2</sup> S) 7s<br>...3d <sup>2</sup>  | <sup>1</sup> P<br><sup>3</sup> S, <sup>1</sup> S<br><sup>3</sup> F | 28                         | 44000                        |

Таблица 248 (окончание)

| Номер уровня | Состояние   |   | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|---|---|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация  | терм  |                    |                           |
| 19           | ...4s ( $^2S$ ) 5f, 5g<br>...4s ( $^2S$ ) 7p<br>...4s ( $^2S$ ) 6d  | $^3F, ^1F; ^3G, ^1G$<br>$^3P, ^1P$<br>$^3D, ^1D$  | 96                 | 44920                     |
| 20           | ...4s ( $^2S$ ) 6f — 6h<br>...4s ( $^2S$ ) 7d<br>...4s ( $^2S$ ) 8s, 8p<br>...4s ( $^2S$ ) 9s                     | $^1F, ^3F; ^1G^*, ^3G^*;$<br>$^1H^*, ^3H^*$<br>$^3D, ^1D$<br>$^3S, ^1S; ^3P^*, ^1P$<br>$^3S, ^1S$ | 148                | 46210                     |
| 21           | ...4s ( $^2S$ ) 7f — 7i<br>...4s ( $^2S$ ) 9p<br>...4s ( $^2S$ ) 8d<br>...4s ( $^2S$ ) 10s<br>...3d ( $^2D$ ) 5s' | $F, G^*, \dots, I^*$<br>$^3P^*, ^1P$<br>$^3D^*, ^1D^*$<br>$^3S, ^1S$<br>$^3D, ^1D^*$              | 216                | 47070                     |
| 22           | ...4s ( $^2S$ ) 8f — 8k<br>...4s ( $^2S$ ) 10p<br>...4s ( $^2S$ ) 9d<br>...4s ( $^2S$ ) 11s                       | $F, G^*, \dots, K^*$<br>$^3P^*, ^1P$<br>$^3D, ^1D^*$<br>$^3S, ^1S$                                | 256                | 47580                     |
| 23           | ...4s ( $^2S$ ) 9f — 9l<br>...4s ( $^2S$ ) 11p<br>...4s ( $^2S$ ) 10d   | $F, G^*, \dots, L^*$<br>$^3P^*, ^1P$<br>$^3D, ^1D^*$  | 320                | 47930                     |
| 24           | ...4s ( $^2S$ ) 10f — 10m<br>...4s ( $^2S$ ) 11d — 11n<br>...3d <sup>2</sup>                                      | $F, G^*, \dots, M^*$<br>$^3D, ^1D^*, F, G^*, \dots, N^*$<br>$^1S, ^1D, ^1G, ^3P$                  | 856                | 48300                     |
| 25           | ...3d ( $^2D$ ) 5p', 6s'<br>...3d ( $^2D$ ) 4d', 5d'  | $D, P, D, F$<br>$S, P, D, F, G$   | 280                | 53860                     |
| 26           | ...3d ( $^2D$ ) nl'   | $L^a$   | 9480               | 62955                     |

\* Состояние экспериментально не наблюдалось.

<sup>a</sup> Все состояния с электронной конфигурацией... 3d ( $^2D$ )nl', соответствующие  $n \leq 11$  и не учтенные в уровнях с меньшими энергиями возбуждения.

$\text{Ca}^+$ . Положительный ион кальция в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ , которой соответствует один терм  $^2S$ . В табл. 249 приведены уровни энергии положительного иона кальция с энергиями возбуждения ниже  $50\,000\text{ см}^{-1}$ , принятые по Мур [2941].

подавляющее большинство электронных уровней иона  $\text{Ca}^+$  имеют высокие энергии возбуждения, а его ионизационный предел расположен на  $95\,748\text{ см}^{-1}$  выше основного

Таблица 249

Уровни энергии иона  $\text{Ca}^+$ 

| Номер уровня | Состояние                |       | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|-------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм  |                    |                           |
| 0            | $\dots 3s^2 3p^6 4s$     | $^2S$ | 2                  | 0,00                      |
| 1            | $\dots 3s^2 3p^6 3d$     | $^2D$ | 10                 | 13687                     |
| 2            | $\dots 3s^2 3p^6 4p$     | $^2P$ | 6                  | 25340                     |

состояния. В связи с этим уровни с энергиями возбуждения свыше  $50000 \text{ см}^{-1}$  не рассматриваются в настоящем Справочнике. Пренебрежение этими уровнями не приводит к существенным ошибкам в результатах последующих вычислений.

$\text{Sr}$ . Атом стронция в основном состоянии  $^1S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$ . Так же как у других элементов II группы, при возбуждении одного валентного электрона  $\text{Sr}$  образуется группа термов  $\dots 4s^2 4p^6 5s(^2S)nl$ , серийная граница которой имеет энергию  $45\,925,6 \text{ см}^{-1}$ . Эта группа состоит из синглетных и триплетных термов с  $L=l$ . Вторая группа термов, связанная с возбуждением второго валентного

Таблица 250

## Уровни энергии атома стронция

| Номер уровня | Состояние                                 |                            | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|---|----------------------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация                  | терм                       |                    |                           |
| 0            | $\dots 5s^2$                              | $^1S$                      | 1                  | 0,00                      |
| 1            | $\dots 5s(^2S) 5p$                        | $^3P_0$                    | 1                  | 14317,52                  |
| 2            | $\dots 5s(^2S) 5p$                        | $^3P_1$                    | 3                  | 14504,35                  |
| 3            | $\dots 5s(^2S) 5p$                        | $^3P_2$                    | 5                  | 14898,56                  |
| 4            | $\dots 5s(^2S) 4d$                        | $^3D$                      | 15                 | 18253,7                   |
| 5            | $\dots 5s(^2S) 4d$                        | $^1D$                      | 5                  | 20149,7                   |
| 6            | $\dots 5s(^2S) 5p$                        | $^1P$                      | 3                  | 21698,5                   |
| 7            | $\dots 5s(^2S) 6s$                        | $^3S$                      | 3                  | 29038,8                   |
| 8            | $\dots 5s(^2S) 6s$                        | $^1S$                      | 1                  | 30591,8                   |
| 9            | $\dots 4d(^2D) 5p'$                       | $^3F_2, ^3F_3$             | 12                 | 33455,2                   |
| 10           | $\dots 4d(^2D) 5p'$<br>$\dots 5s(^2S) 6p$ | $^3F_4, ^1D$<br>$^3P, ^1P$ | 26                 | 33924                     |
| 11           | $\dots 4d(^2D) 5p'$<br>$\dots 5s(^2S) 5d$ | $^1P^*$<br>$^1D$           | 8                  | 34727,5                   |
| 12           | $\dots 5s(^2S) 5d$<br>$\dots 5p^2$        | $^3D$<br>$^3P$             | 24                 | 35217                     |
| 13           | $\dots 4d(^2D) 5p'$                       | $^3D$                      | 15                 | 36441                     |

Таблица 250 (окончание)

| Номер<br>уровня | Состояние  |   | Статис-<br>тичес-<br>кий вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|---|------------------------------|------------------------------|
|                 | электронная<br>конфигурация  | терм  |                              |                              |
| 14              | ...5p <sup>2</sup><br>...4d ( <sup>2</sup> D) 5p'<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 7s                  | <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> S<br><sup>3</sup> P<br><sup>3</sup> S  | 18                           | 37229                        |
| 15              | ...4d ( <sup>2</sup> D) 5p'<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 7s, 7p<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 4f      | <sup>1</sup> F<br><sup>1</sup> S, <sup>1</sup> P<br><sup>3</sup> F  | 32                           | 38595                        |
| 16              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 7p<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 4f<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 6d           | <sup>3</sup> P<br><sup>1</sup> F<br><sup>3</sup> D, <sup>1</sup> D  | 36                           | 39607                        |
| 17              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 8s, 8p<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 5f, 5g                                 | S; <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*<br>F; G*   | 80                           | 41393                        |
| 18              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 7d<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 9s, 9p                                     | D<br>S; <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*   | 36                           | 42131                        |
| 19              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 6f—6h<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 8d                                      | F, G*, H*<br>D  | 128                          | 42864                        |
| 20              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 10s, 10p<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 7f—7i<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 9d  | S; <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*<br>F, G*, H*, I*<br>D  | 196                          | 43643                        |
| 21              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 11s, 11p<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 8f—8k<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 10d | S; <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*<br>F, G*, ..., K*<br><sup>3</sup> D, <sup>1</sup> D*                   | 256                          | 44192                        |
| 22              | ...4d <sup>2</sup><br>...5s ( <sup>2</sup> S) 9f—9l<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 11d               | <sup>1</sup> S*, <sup>1</sup> D*, <sup>1</sup> G*, <sup>3</sup> P, <sup>3</sup> F*<br>F, G*, ..., L*<br>D | 353                          | 44580                        |
| 23              | ...5s ( <sup>2</sup> S) 10f—10m<br>...5s ( <sup>2</sup> S) 11f—11n                               | F, G*, ..., M*<br>F, G*, ..., N*  | 812                          | 44925                        |
| 24              | ... 4d ( <sup>2</sup> D) nl'   | L <sup>a</sup>  | 9440                         | 64815                        |

\* Состояние экспериментально не наблюдалось.

<sup>a</sup> Все состояния с электронной конфигурацией ...4d(<sup>2</sup>D)nl', соответствующие  $n \leq 11$  и не учтенные в уровнях с меньшими энергиями возбуждения.

электрона Sr в  $4d$ -состояние,  $\dots 4s^2 4p^6 4d(^2D)nl'$ , также состоит из синглетных и триплетных термов с  $L = 2$  при  $l' = 0$ ,  $L = 1, 2, 3$  при  $l' = 1$  и  $L = l'$ ,  $l' \pm 1$  и  $l' \pm 2$  при  $l' \geq 2$ . Первые уровни этой группы термов имеют энергию около  $33\,000\text{ см}^{-1}$ , а ее граница расположена примерно на  $60\,000\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния  $^1S$ . Термы атомов Sr, связанные с переходом второго валентного электрона в более высокие состояния ( $5p$ ,  $6s$ ,  $5d$  и т. д.), а также термы, связанные с возбуждением внутренних электронов ( $n < 5$ ), имеют высокие энергии и не рассматриваются в Справочнике.

В табл. 250 приведены уровни атома Sr, включающие термы двух групп:  $\dots 5s(^2S)nl$  и  $\dots 4d(^2D)nl'$ , а также соответствующие электронным конфигурациям  $\dots 5s^2$  и  $\dots 5p^2$ . Энергии термов приняты по Мур [2941]; термы с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень. Поскольку у Мур [2941] приведены данные только для  $S$ -,  $P$ - и  $D$ -термов группы  $\dots 5s(^2S)nl$  и для нескольких термов группы  $4d(^2D)nl'$ , энергии возбуждения остальных термов были приняты на основании оценок. При этом термам первой группы с  $L > 3$  приписывалась энергия  $F$ -термов с тем же значением  $n$ , а  $^1D$ -термам с  $n > 9$  и  $^3P$ -термам с  $n > 7$  — энергия соответствующих  $^3D$ - и  $^1P$ -термов. Энергии ненаблюдавшихся термов второй группы с  $n = 5$  были оценены на основании энергий возбуждения уровней иона  $Sr^+$  и атома Ca, термы с  $n > 5$  были отнесены к ионизационному пределу. Допущенные таким образом неточности не приводят к существенным ошибкам в результатах последующих расчетов.

$Sr^+$ . Ион стронция в основном состоянии  $^2S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$ . При возбуждении  $5s$ -электрона образуется группа термов  $\dots (^1S)nl$ , граница которых лежит на  $88\,964\text{ см}^{-1}$  выше нижнего состояния  $^2S$ .

Таблица 251

Уровни энергии иона  $Sr^+$

| Номер уровня | Состояние                |       | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|-------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм  |                    |                           |
| 0            | $\dots 4s^2 4p^6 5s$     | $^2S$ | 2                  | 0                         |
| 1            | $\dots 4s^2 4p^6 4d$     | $^2D$ | 10                 | 14724,2                   |
| 2            | $\dots 4s^2 4p^6 5p$     | $^2P$ | 6                  | 24249,5                   |
| 3            | $\dots 4s^2 4p^6 6s$     | $^2S$ | 2                  | 47736,53                  |

В табл. 251 приведены три первых возбужденных термина этой группы, соответствующие переходу  $5s$ -электрона в  $4d$ -,  $5p$ - и  $6s$ -состояния, принятые по Мур [2941]. Более высокие уровни иона  $Sr^+$  в настоящем Справочнике не рассматриваются.

**Ва.** Атом бария в основном состоянии  $^1S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$ . При возбуждении одного  $6s$ -электрона возникает группа термов  $\dots 5s^2 5p^6 6s(^2S)nl$ , сериальная граница которой расположена на  $42\,032,4\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния  $^1S$ . Эта группа состоит из синглетных и триплетных термов с  $L = l$ .

Помимо термов указанной группы, в Справочнике рассматриваются две группы термов:  $\dots 5s^2 5p^6 5d(^2D)nl'$  и  $\dots 5s^2 5p^6 6p(^2P)nl''$  — с сериальными границами, расположенными соответственно на  $47\,390$  и  $63\,420\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния. Группа  $\dots 5d(^2D)nl'$  состоит из синглетных и триплетных термов с  $L = 2$  при  $l' = 0$ ,  $L = 1, 2, 3$  при  $l' = 1$  и  $L = l'$ ,  $l' \pm 1$ ;  $l' \pm 2$  при  $l' \geq 2$ ; группа  $\dots 5p(^2P)nl''$  — из синглетных и триплетных термов с  $L = 1$  при  $l'' = 0$  и  $L = l''$ ;  $l'' \pm 1$  при  $l'' \geq 1$ . Другие группы термов атомов бария в Справочнике не рассматриваются, поскольку их уровни имеют энергии возбуждений свыше  $60\,000\text{ см}^{-1}$ .

В табл. 252 приведены уровни энергии атома бария, соответствующие указанным группам термов, принятые на основании данных, рекомендуемых Мур [2941]. Уровни с близкими по величине энергиями возбуждения объединены в один с суммарным статистическим весом

Таблица 252

## Уровни энергии атома бария

| Номер<br>уровня | Состояние   |   | Статисти-<br>ческий<br>вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|---|---|----------------------------|------------------------------|
|                 | электронная<br>конфигурация   | терм  |                            |                              |
| 0               | ...6s <sup>2</sup>  | <sup>1</sup> S  | 1                          | 0,00                         |
| 1               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 5d  | <sup>3</sup> D <sub>1</sub>   | 3                          | 9033,985                     |
| 2               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 5d  | <sup>3</sup> D <sub>2</sub>   | 5                          | 9215,518                     |
| 3               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 5d  | <sup>3</sup> D <sub>3</sub>   | 7                          | 9596,551                     |
| 4               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 5d  | <sup>1</sup> D  | 5                          | 11395,4                      |
| 5               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6p  | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>   | 1                          | 12266,0                      |
| 6               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6p  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub>   | 3                          | 12636,6                      |
| 7               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6p  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>   | 5                          | 13514,7                      |
| 8               | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6p  | <sup>1</sup> P  | 3                          | 18060,3                      |
| 9               | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> F <sub>2</sub>   | 5                          | 22065                        |
| 10              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> F <sub>3</sub>   | 7                          | 22947                        |
| 11              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> F <sub>4</sub>   | 9                          | 23757                        |
| 12              | ...5d <sup>2</sup><br>...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'                                       | <sup>1</sup> D<br><sup>1</sup> D  | 10                         | 23068                        |
| 13              | ...5d <sup>2</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>   | 1                          | 23209                        |
| 14              | ...5d <sup>2</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub>   | 3                          | 23480                        |
| 15              | ...5d <sup>2</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>1</sup> S*, <sup>3</sup> F*, <sup>1</sup> G*                             | 36                         | 23919                        |
| 16              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> D <sub>1</sub>   | 3                          | 24192                        |
| 17              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> D <sub>2</sub>   | 5                          | 24532                        |
| 18              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> D <sub>3</sub>   | 7                          | 24980                        |
| 19              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>1</sup> P <sub>0</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub>   | 4                          | 25688                        |
| 20              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>   | 5                          | 25957                        |
| 21              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 7s  | <sup>3</sup> S  | 3                          | 26160                        |
| 22              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>1</sup> F  | 7                          | 26816                        |
| 23              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 7s  | <sup>1</sup> S  | 1                          | 28230                        |
| 24              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6p'   | <sup>1</sup> P  | 3                          | 28554                        |
| 25              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6d  | <sup>1</sup> D  | 5                          | 30237                        |
| 26              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6d<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 7p                                | <sup>3</sup> D<br><sup>3</sup> P  | 24                         | 30822                        |
| 27              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 7p  | <sup>1</sup> P  | 3                          | 32547                        |
| 28              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 7s'   | <sup>3</sup> D <sub>1</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub>   | 8                          | 32892                        |
| 29              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 7s'   | <sup>3</sup> D <sub>3</sub>   | 7                          | 33526                        |
| 30              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 7s'<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 8s                               | <sup>1</sup> D<br><sup>3</sup> S  | 8                          | 33837                        |
| 31              | ...6p <sup>2</sup><br>...6s ( <sup>2</sup> S) 4f  | <sup>1</sup> S, <sup>3</sup> P <sub>0</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub><br><sup>3</sup> F, <sup>1</sup> F | 33                         | 34652                        |
| 32              | ...6p <sup>2</sup>  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> D  | 10                         | 35481                        |
| 33              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 7d<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 8p<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 6d' | <sup>3</sup> D<br><sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*<br><sup>3</sup> G <sub>3</sub> , <sup>3</sup> D'          | 37                         | 35844                        |

Таблица 252 (окончание)

| Номер<br>уровня | Состояние  |  | Статисти-<br>ческий<br>вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|--|----------------------------|------------------------------|
|                 | электронная<br>конфигурация  | терм   |                            |                              |
| 34              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6d'<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 7p'   | <sup>3</sup> G <sub>4</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub> , <sup>1</sup> F<br><sup>3</sup> F <sub>2</sub>  | 26                         | 36249                        |
| 35              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6d'<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 7p'   | <sup>3</sup> D <sub>3</sub> , <sup>3</sup> S<br><sup>3</sup> F <sub>3</sub> , <sup>3</sup> D <sub>1</sub>  | 20                         | 36540                        |
| 36              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6d'<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 7p'<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 8s<br>...6s( <sup>2</sup> S)9s         | <sup>3</sup> G <sub>5</sub> , <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> F <sub>2</sub><br><sup>3</sup> P <sub>0,1</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub> , <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> F <sub>4</sub><br><sup>1</sup> S<br><sup>3</sup> S | 46                         | 37010                        |
| 37              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 7p'<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 6d'<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 5f, 5g<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 7d   | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> D <sub>3</sub><br><sup>3</sup> F <sub>3</sub><br>F, G<br><sup>1</sup> D   | 88                         | 37470                        |
| 38              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 6d'<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 7p'<br>...6s( <sup>2</sup> S) 9p                                      | <sup>3</sup> P <sub>0</sub> , <sup>3</sup> F <sub>4</sub> , <sup>1</sup> D<br><sup>1</sup> F<br><sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*  | 34                         | 37763                        |
| 39              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 8d<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 9s<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 6d'                                      | <sup>3</sup> D<br><sup>1</sup> S<br><sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>1</sup> G, <sup>3</sup> P <sub>2</sub>  | 33                         | 38089                        |
| 40              | ...5d ( <sup>2</sup> D) 7p'<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 8d<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 10s<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 6f       | <sup>1</sup> P<br><sup>1</sup> D<br><sup>3</sup> S<br><sup>3</sup> F   | 32                         | 38735                        |
| 41              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 6f — 6h<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 9d<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 10s, 10p                            | <sup>1</sup> F, G*, H*<br>D<br><sup>1</sup> S*, <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*  | 120                        | 38984                        |
| 42              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 11s<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 7f — 7i<br>...5d ( <sup>2</sup> D) 4f'<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 10d | <sup>3</sup> S<br>F, G*, ..., I*<br><sup>3</sup> F<br><sup>3</sup> D   | 199                        | 39722                        |
| 43              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 11s, 11p<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 8f — 8k<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 10d                           | <sup>1</sup> S*, <sup>1</sup> P, <sup>3</sup> P*<br>F, G*, ..., K*<br><sup>1</sup> D   | 238                        | 40241                        |
| 44              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 11d<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 9f — 9l   | <sup>3</sup> D, <sup>1</sup> D*<br>F, G*, ..., L*  | 308                        | 40615                        |
| 45              | ...6s ( <sup>2</sup> S) 10f — 10m<br>...6s ( <sup>2</sup> S) 11f — 11n   | F, G*, ..., M*<br>F G*, ..., N*  | 812                        | 41009                        |
| 46              | ...5d ( <sup>2</sup> D) nl'  | L <sup>a</sup>   | 9160                       | 47390                        |
| 47              | ...6p ( <sup>2</sup> P) nl''   | L <sup>a</sup>   | 5700                       | 63420                        |

\* Состояние экспериментально не наблюдалось.

<sup>a</sup> Все состояния с данной электронной конфигурацией, соответствующие  $n \leq 11$  и не учтенные в предыдущих уровнях.

и средней энергией возбуждения. В сводке [2941] приводятся данные только для относительно небольшого числа термов, в основном для  $S$ -,  $P$ -,  $D$ - и  $F$ -термов  $\dots 6s(^2S)nl$  и  $\dots 5d(^2D)nl'$  групп; остальные термы, в том числе и термы группы  $\dots 6p(^2P)nl''$ , экспериментально не наблюдались и были оценены при подготовке Справочника.

Так,  $^1S$ -,  $^1G$ - и  $^3F$ -термы, соответствующие конфигурации  $\dots 5s^25p^65d^2$ , были отнесены к  $^3P_2$ -терму той же электронной конфигурацией. В группе  $\dots 6s(^2S)nl$  отсутствуют термы с высоким значением  $n$  при малых  $l$ ; эти термы были отнесены к уровням этой же группы в соответствии с расположением аналогичных термов, но с меньшим значением  $n$ . Энергии возбуждения термов со значениями  $L > 3$  были приняты равными энергии возбуждения термов с  $L=3$  (для одного и того же значения  $n$ ). Ненаблюдавшиеся состояния с конфигурацией  $\dots 5d(^2D)nl'$  и  $\dots 6p(^2P)nl''$  были отнесены к соответствующим ионизационным пределам<sup>1</sup>.

В табл. 252 термы, для которых отсутствуют данные у Мур [2941], отмечены звездочкой.

Поскольку наиболее важной для последующих расчетов является точность оценки энергии низких уровней, основную погрешность в них дает приближенная оценка энергии термина  $\dots 5d^2\ ^3F$ . Следует отметить, что именно для этого уровня выполнить надежную оценку энергии возбуждения невозможно и погрешность в принятом значении может достигать  $8000\text{—}10\ 000\text{ см}^{-1}$ . Максимальная погрешность в оценке энергии уровней, образованных неэквивалентными электронами, допущена для термина  $\dots 6s(^2S)5g\ ^3G$  и составляет примерно  $3500\text{ см}^{-1}$ .

В табл. 252 не приведены термы, образованные эквивалентными  $4f^2$ -электронами; можно ожидать, что они лежат вблизи первого ионизационного предела и ошибка в последующих расчетах, связанная с пренебрежением этими уровнями, будет крайне незначительна (см. стр. 842).

**Ва<sup>+</sup>**. Положительный ион бария в основном состоянии  $^2S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^66s$ . При возбуждении  $6s$ -электрона образуется группа дублетных термов  $\dots (^1S)nl$ , граница которых расположена на  $80\ 686,87\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния Ва<sup>+</sup>.

В табл. 253 приведены термы этой группы с энергиями до  $50\ 000\text{ см}^{-1}$ , принятые по Мур [2941]. Погрешность, связанная с учетом уровней с большими энергиями возбуждения, незначительна.

Таблица 253

Уровни энергии иона Ва<sup>+</sup>

| Номер уровня | Состояние                |             | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|--------------|--------------------------|-------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация | терм        |                    |                           |
| 0            | $\dots 5s^25p^66s$       | $^2S$       | 2                  | 0,00                      |
| 1            | $\dots 5s^25p^65d$       | $^2D_{3/2}$ | 4                  | 4873,850                  |
| 2            | $\dots 5s^25p^65d$       | $^2D_{5/2}$ | 6                  | 5674,824                  |
| 3            | $\dots 5s^25p^66p$       | $^2P_{1/2}$ | 2                  | 20261,6                   |
| 4            | $\dots 5s^25p^66p$       | $^2P_{3/2}$ | 4                  | 21952,4                   |
| 5            | $\dots 5s^25p^67s$       | $^2S$       | 2                  | 42355                     |
| 6            | $\dots 5s^25p^66d$       | $^2D$       | 10                 | 46073                     |
| 7            | $\dots 5s^25p^64f$       | $^2F$       | 14                 | 48387                     |
| 8            | $\dots 5s^25p^67p$       | $^2P$       | 6                  | 49804                     |

<sup>1</sup> В 1960 г. была опубликована работа Гартона и Кодлинга [1655a], в которой был вновь изучен спектр поглощения атома Ва. В этой работе наблюдались переходы на ряд состояний  $^1P$ ,  $^3P_1$  и  $^3D_1$  с конфигурацией  $\dots 5dnp$  и  $n \geq 8$ . Энергии этих состояний имеют величину примерно от  $40\ 800$  до  $45\ 600\text{ см}^{-1}$ , в то время как в настоящем Справочнике они приняты равными энергии ионизационного предела  $\dots 5d(^2D)nl'$ , т. е.  $47\ 390\text{ см}^{-1}$ .

## Оксиды кальция, стронция и бария

Спектры оксидов щелочно-земельных элементов имеют ряд общих черт, характерных для этой группы молекул. В результате многолетних исследований, выполненных различными авторами, в настоящее время достаточно полно изучены различные системы полос в спектрах испускания CaO, SrO и BaO, расположенные в широкой спектральной области от далекого ультрафиолета до близкой инфракрасной области. Все наблюдавшиеся в спектрах монооксидов Ca, Sr и Ba системы полос связаны с переходами между синглетными состояниями  $^1\Sigma$  и  $^1\Pi$ , причем для всех молекул нижним состоянием является состояние  $^1\Sigma$ . Легкость возбуждения спектров при сравнительно низких температурах и в условиях, когда имеет место термическое возбуждение, приводила к естественному выводу о том, что нижние состояния  $^1\Sigma$  соответствующих переходов являются основными электронными состояниями молекул оксидов щелочно-земельных элементов. Однако это заключение находится в противоречии с правилами корреляции Вигнера-Витмера, согласно которым основные состояния рассматриваемых оксидов должны быть триплетными состояниями  $^3\Sigma$  или  $^3\Pi$ , если только они, как это обычно имеет место для других молекул, связаны с основными состояниями соответствующих атомов. Поэтому многие авторы, в частности Гейдон [1668] и Бруэр [917], в своих работах принимали, что основными состояниями CaO и SrO являются триплетные состояния, переходы в которые еще не наблюдались в спектрах этих молекул. Окончательное решение вопроса о типе основного состояния невозможно без тщательного исследования спектров поглощения соответствующих соединений. Поскольку, однако, до настоящего времени спектры поглощения CaO и SrO не изучены, в работе Вейц и Гурвича [124] была сделана попытка косвенно решить этот вопрос. В результате изучения зависимости логарифма константы равновесия диссоциации CaO и SrO от температуры в интервале 2300—3200° К в работе [124] были определены энергии диссоциации этих молекул. На основании сравнения найденных таким образом значений  $D_0$  и значений, рассчитанных по уравнению  $D_0 = T(\Delta F^* - R \ln K_p)$ , авторы работы [124] пришли к выводу, что основным состоянием молекул обоих оксидов должно быть состояние  $^1\Sigma$ . В работе [124] показано, что этот вывод не противоречит правилам корреляции, если основные состояния молекул коррелируют с возбужденным состоянием  $^3P$  атома металла, а потенциальные кривые триплетных состояний, образующихся из основных состояний атомов металла и кислорода  $M(^1S) + O(^3P)$ , являются кривыми отталкивательного типа. В настоящем Справочнике в согласии с выводами работы [124] принимается, что основные состояния молекул оксидов щелочно-земельных элементов — состояния  $^1\Sigma$ <sup>1</sup>.

Другая характерная особенность спектров этих молекул состоит в том, что в них имеют место возмущения в возбужденных электронных состояниях. Анализ соответствующих возмущений в структуре полос, проведенный по методу Ковача и Будо [2468], показал, что у молекул оксидов щелочно-земельных элементов должны существовать до сих пор не обнаруженные в спектрах возбужденные электронные состояния с энергиями порядка 10000—15000  $см^{-1}$ , и позволил оценить значения молекулярных постоянных оксидов в этих состояниях.

**CaO.** Эмиссионный спектр CaO, расположенный в области от 11 000 до 3 000 Å и появляющийся при введении в пламя или дугу различных соединений кальция, исследовался многими авторами [2739, 967, 2835, 968, 3483, 2589, 2590, 2155, 2154, 3196, 2522, 2524].

Наиболее детальные исследования спектра CaO выполнили Лагерквист и Хультин [2155, 2154, 2522, 2524]. Спектр возбуждался либо в угольной дуге, положительный электрод которой содержал CaCl<sub>2</sub>, либо в дуге с электродами из чистого кальция и регистрировался в первом порядке решетки (дисперсия около 1,25 Å/мм). Положение линий фиксировалось с точностью  $\pm 0,05$   $см^{-1}$ . Анализ полос инфракрасной системы, связанной с переходом  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ , четырех полос синей системы ( $B^1\Pi - X^1\Sigma$ ) и шести полос ультра-

<sup>1</sup> В недавно опубликованной работе Паркинсона и Николлса [3191] сообщалось о том, что в ударной трубе в спектре поглощения наблюдались полосы системы  $A^1\Sigma \leftarrow X^1\Sigma$  молекулы BaO. В случае окиси бария основное состояние  $^1\Sigma$ , по-видимому, коррелирует с состояниями Ba ( $^3D$ ) + O ( $^3P$ ).

Принятые значения молекулярных постоянных CaO, SrO и BaO

| Молекула | Состояние                     | $T_e$            | $\omega_e$         | $\omega_e x_e$    | $B_e$   | $\alpha_1 \cdot 10^3$ | $D_0 \cdot 10^6$   | $r_e$ |
|----------|-------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|---------|-----------------------|--------------------|-------|
|          |                               | см <sup>-1</sup> |                    |                   |         |                       |                    |       |
| CaO      | X <sup>1</sup> Σ              | 0                | 732,11             | 4,81              | 0,44447 | 3,35 <sup>а</sup>     | 0,684 <sup>б</sup> | 1,822 |
|          | A <sup>1</sup> Σ <sup>в</sup> | 11556,2          | 716                | 1,6               | 0,4063  | 1,41                  | 0,54               | 1,906 |
|          | B <sup>1</sup> Π              | 25991,9          | 574,4 <sup>г</sup> | —                 | 0,3882  | 5,5                   | 0,7                | 1,950 |
|          | C <sup>1</sup> Σ              | 28857,7          | 560,9              | 4,0               | 0,3731  | 3,2                   | 0,7                | 1,989 |
| SrO      | X <sup>1</sup> Σ              | 0                | 653,49             | 3,96              | 0,33779 | 2,04 <sup>д</sup>     | 0,354 <sup>е</sup> | 1,920 |
|          | A <sup>1</sup> Σ <sup>ж</sup> | 10886,6          | 619,58             | 0,89 <sup>з</sup> | 0,30471 | 1,12                  | 0,32               | 2,027 |
|          | B <sup>1</sup> Π              | 24702,8          | 519,9              | 3,24              | 0,29377 | 1,55                  | —                  | 2,061 |
|          | C <sup>1</sup> Σ              | 28632,7          | 480,2              | 2,6               | 0,2742  | 2,1                   | 0,35               | 2,132 |
| BaO      | X <sup>1</sup> Σ              | 0                | 669,81             | 2,054             | 0,31249 | 1,30 <sup>и</sup>     | 0,265              | 1,940 |
|          | A <sup>1</sup> Σ <sup>к</sup> | 16812,2          | 499,7              | 1,64              | 0,2584  | 1,11                  | 0,28               | 2,133 |

<sup>а</sup>  $\alpha_2 = 0,000005 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>б</sup>  $\beta_1 = -0,003 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

<sup>в</sup> Анализ возмущений в возбужденных электронных состояниях приводит к предположению, что имеется шесть возмущающих электронных состояний или подсостояний с энергиями порядка 11 000—12 000 см<sup>-1</sup> и приблизительно равными вращательными и колебательными постоянными:  $\omega_e \sim 500 - 600$ ,  $B_e \sim 0,33 - 0,38 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>г</sup> Приводится значение  $\omega_e - 2\omega_e x_e$ .

<sup>д</sup>  $\alpha_2 = -0,000006 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>е</sup>  $D_v'' = [0,354 + 0,0024(v + 1/2) - 0,002(v + 1/2)^2] \cdot 10^{-6}$ .

<sup>ж</sup> Анализ возмущений, наблюдаемых в

полосах инфракрасной системы, показал, что существуют четыре близлежащих электронных состояния с энергиями порядка 10 900—11300 см<sup>-1</sup>, колебательные и вращательные постоянные которых близки ( $\omega_e \sim 440 - 450$ ,  $B_e \sim 0,242 - 0,252 \text{ см}^{-1}$ ). Тип этих состояний неизвестен.

<sup>з</sup>  $\omega_e y_e = -0,054 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>и</sup>  $\alpha_2 = -0,00002 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>к</sup> Анализ возмущений в колебательных уровнях состояния A<sup>1</sup>Σ показал, что существуют еще четыре электронных состояния — компоненты состояний <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> и <sup>3</sup>Π. Было найдено, что энергии возбуждения этих состояний имеют порядок 17 000—18 000 см<sup>-1</sup>,  $\omega_e \sim 450$  и  $B_e \sim 0,225 \text{ см}^{-1}$ .

фиолетовой системы, соответствующей переходу между электронными состояниями C<sup>1</sup>Σ и X<sup>1</sup>Σ, показал, что нижние состояния всех систем идентичны и являются состоянием <sup>1</sup>Σ. В настоящем Справочнике это состояние принимается за основное электронное состояние CaO.

Исследование структуры полос, а также возмущений в верхних состояниях перечисленных выше систем позволило авторам работ [2154, 2524] рекомендовать значения молекулярных постоянных CaO в различных электронных состояниях, которые приводятся в табл. 254 и принимаются в настоящем Справочнике.

Герцберг [2020] рекомендует несколько отличающиеся значения молекулярных постоянных CaO, найденные в результате исследований [967, 2835, 2589, 2590, 2401]<sup>1</sup>, выполненных до появления в печати работ Лагерквиста и Хультина [2155, 2154, 2522, 2524].

В Справочнике [649] приводятся постоянные CaO в состояниях X<sup>1</sup>Σ и A<sup>1</sup>Π, рекомендуемые Лагерквистом и Хультиным [2155, 2154], приближенные значения колебательных и вращательных постоянных шести состояний с энергиями порядка 11000—12 000 см<sup>-1</sup>, найденные в тех же работах [2155, 2154] в результате анализа наблюдаемых в спектре возмущений, а также колебательные постоянные еще восьми электронных состояний с энергиями выше 37 000 см<sup>-1</sup>, вычисленные Лежёном и Розеном [2590]. Поскольку в справочнике [649] отмечается, что отнесение и анализ полос, проведенные в работе [2590], являются сомни-

<sup>1</sup> Следует отметить, что в работах Лежёна [2589] и Кинга [2401] приводятся постоянные, полученные в результате исследования оранжевых и зеленых полос, которые, как было позднее показано [2205, 2151], принадлежат трехатомной молекуле CaOH.

тельными, соответствующие постоянные не приводятся в табл. 254 настоящего Справочника.

**SrO.** Спектр молекулы окиси стронция неоднократно исследовался различными авторами [2832, 2739, 2743, 520, 519, 521, 522, 2468, 2469, 1278, 2525, 2532]. В эмиссионном спектре наблюдались три системы полос: инфракрасная система, связанная с электронным переходом  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ , синяя система, соответствующая переходу  $B^1\Pi - X^1\Sigma$ , и система  $C^1\Sigma - X^1\Sigma$ , расположенная в ультрафиолетовой области спектра. Анализ колебательной и вращательной структуры полос различных систем показывает, что их нижние состояния идентичны и являются состоянием  $^1\Sigma$ , которое рассматривается в настоящем Справочнике как основное электронное состояние молекулы SrO.

Анализ колебательной структуры полос синей системы, проведенный Маханги [2739], анализ колебательной и вращательной структуры инфракрасной системы, выполненный Альмквистом и Лагерквистом [519, 521] и Лагерквистом и Селином [2532], а также анализ колебательной и вращательной структуры синей системы, проведенный Ковачем и Будо [2468, 2469] и Деэжи, Коцкашем и Матраи [1278], приводит к прекрасно согласующимся постоянным состояниям  $X^1\Sigma$  молекулы SrO. В Справочнике приняты постоянные SrO в состоянии  $X^1\Sigma$ , найденные в работе Лагерквиста и Селина [2532]. Рекомендуемые в работе [2532] вращательные и колебательные постоянные SrO в состоянии  $X^1\Sigma$  получены на основании результатов исследования полос 0—2, 1—3, 2—4, 3—5 системы  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$  и выполненного ранее [521] анализа полос 4—1, 3—0, 3—1, 2—0, 1—0, 0—0 и 0—1 этой же системы.

Принимаемые в настоящем Справочнике и приведенные в табл. 254 постоянные первого возбужденного состояния  $A^1\Sigma$  молекулы SrO найдены Альмквистом и Лагерквистом [519, 521]. В этих работах выполнен анализ семи полос с  $v \leq 4$  системы  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ . Анализ возмущений, наблюдаемых в полосах инфракрасной системы  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ , позволил авторам работы [521] сделать вывод о существовании близлежащих четырех электронных состояний с энергиями порядка 10 900—11 300  $см^{-1}$ , колебательные и вращательные постоянные которых практически совпадают между собой ( $\omega_e \sim 440-450$ ,  $B_e \sim 0,242-0,252$   $см^{-1}$ ). Тип этих состояний в работе [521] не был установлен.

Анализ 0—1, 0—2, 0—3, 1—1, 1—4, 1—5, 1—0, 1—6 и 2—6 полос системы  $B^1\Pi - X^1\Sigma$ , выполненный Ковачем и Будо [2468, 2469] и Деэжи, Коцкашем и Матраи [1278], позволил найти молекулярные постоянные SrO в состоянии  $B^1\Pi$ , которые приводятся в табл. 254.

В той же таблице приведены молекулярные постоянные SrO в состоянии  $C^1\Sigma$ , найденные Лагерквистом и Альмквистом в результате анализа полос с  $v' \leq 4$  и  $v'' \leq 1$  ультрафиолетовой системы  $C^1\Sigma - X^1\Sigma$ .

**BaO.** Полосы BaO наблюдались как в испускании [2832, 2741, 2209, 2527, 2467, 2466], так и в поглощении [3191]<sup>1</sup>. Впервые схема кантов полос BaO была составлена Мекке и Гийери [2832]. Позднее Маханги [2741] показал, что полосы, расположенные в области между  $\lambda\lambda$  4300 и 8000 Å, связаны с переходом между синглетными состояниями  $^1\Sigma$ , и провел анализ структуры этих полос.

Так как найденное Маханги межатомное расстояние в нижнем состоянии  $^1\Sigma$  оказалось слишком низким по сравнению с величиной  $r_e$  в аналогичных молекулах и, кроме того, в приводимых Маханги данных имелся ряд неточностей, отмеченных Джеймсом [2209], Лагерквист, Линд и Барроу в 1950 г. [2527] вновь исследовали спектр молекулы окиси бария. В качестве источника возбуждения спектра использовалось ацетилено-воздушное пламя, в которое вводился раствор  $BaCl_2$ . Спектр регистрировался в первом порядке решетки (дисперсия 1,2 Å/мм). Точность определения положения линий в спектре составляла около  $\pm 0,03$   $см^{-1}$ . Анализ структуры 11 полос с  $v' \leq 5$  и  $v'' \leq 4$  показал, что они связаны с электронным переходом  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ , и позволил найти молекулярные постоянные BaO в обоих состояниях. Эти постоянные принимаются в Справочнике и приводятся в табл. 254.

<sup>1</sup> О спектре поглощения BaO сообщалось в единственной работе Паркинсона и Николлса [3191]. Авторы работы [3191] наблюдали при возбуждении в ударной трубе полосы системы  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$  с  $v'' \leq 2$  и  $v' \leq 8$ .

Анализ наблюдаемых полос показал, что все колебательные уровни возбужденного состояния  $^1\Sigma$  с  $v > 1$  возмущены. Тщательное изучение этих возмущений [2467, 2466] позволило связать их с возмущающим действием четырех электронных состояний, два из которых являются подсостояниями состояния  $^3\Sigma$ , а два других — подсостояниями состояния  $^3\Pi$ . В работе [2466] приводятся постоянные одного из возмущающих состояний (компоненты состояния  $^3\Sigma$ ):  $\nu_{00} = 17\,476,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $G_v = 450,4(v + 1/2) - 2,9(v + 1/2)^2$  и  $B_v = 0,2254 - 0,00135(v + 1/2)$ . Постоянные остальных трех подсостояний, определенные с меньшей точностью, близки к приведенным выше.

## § 108. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции атомарных и ионизованных кальция, стронция и бария, а также их окислов в состоянии идеального газа были вычислены в интервале температур  $293,15\text{—}6000^\circ \text{K}$  по постоянным, принятым в предыдущем параграфе. Расчеты проводились без различия постоянных изотопных модификаций молекул  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$ ; результаты расчетов приведены в табл. 331, 332, 334, 336, 337, 339, 341, 342, 344 II тома.

**Ca, Sr и Ba.** Термодинамические функции трех рассматриваемых одноатомных газов, приведенные в табл. 331(II), 336(II) и 341(II), вычислялись по соотношениям (II.22) и (II.23). В табл. 255 приведены значения постоянных  $A_\Phi$  и  $A_S$  в этих уравнениях, принятые при рас-

Таблица 255  
Значения (в *кал/г-атом·град*) постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Ba}^+$

| Вещество          | $A_\Phi$ | $A_S$   |
|-------------------|----------|---------|
| Ca, $\text{Ca}^+$ | 3,7186   | 8,6868  |
| Sr, $\text{Sr}^+$ | 6,0504   | 11,0186 |
| Ba, $\text{Ba}^+$ | 7,3902   | 12,3584 |

четах термодинамических функций  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ . Электронные составляющие в значениях термодинамических функций  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  вычислялись по уравнениям (II.20) и (II.21) непосредственным суммированием по уровням электронной энергии, приведенным в табл. 248, 250 и 252. Суммирование проводилось на быстродействующей электронной счетной машине с ограничением числа электронных состояний этих атомов, в соответствии с методикой, изложенной в § 6 [см. уравнение (II.18)]. Для упрощения расчета максимальное значение главного квантового числа  $n_{\text{max}}$  принималось одинаковым для всех температур и равным 11.

Погрешности вычисленных таким образом термодинамических функций кальция и стронция при температурах до  $4000\text{—}5000^\circ \text{K}$  определяются только неточностью принятых значений физических постоянных, так как при этих температурах учет лишних электронных состояний со значениями  $n_{\text{max}} < n < 11$ , где  $n_{\text{max}}$  вычислено по уравнению (II.18), не вносит ошибок. Эти погрешности не превышают  $\pm 0,005 \text{ кал/г-атом·град}$  в значениях  $\Phi^*$ ; в случае бария дополнительные ошибки вносятся в связи с отсутствием экспериментальных данных об энергии состояния ...  $5d^2\ ^3F$  (до  $\pm 0,03 \text{ кал/г-атом·град}$  в значениях  $\Phi^*_{3000}$ ).

При более высоких температурах начинают сказываться погрешности из-за применения приближенной методики ограничения числа электронных состояний атомов, а также из-за отсутствия экспериментальных данных об энергиях возбуждения ряда уровней. Однако суммарные погрешности в значениях  $\Phi^*_{6000}$  рассматриваемых газов не превышают  $\pm 0,02 \text{ кал/г-атом·град}$  для  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$  и  $\pm 0,1 \text{ кал/г-атом·град}$  для  $\text{Ba}$ .

Термодинамические функции  $\text{Ca}$  вычислялись ранее Оверстритом [3158] ( $\Phi^*_T$  для  $T \leq 3000^\circ \text{K}$ ),  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$  — Кацем и Маргрэйвом [2334] ( $T \leq 2000^\circ \text{K}$ ),  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  — Вейц, Гурвичем и Ртищевой [126] ( $T \leq 3500^\circ \text{K}$ ) и Кольским, Джилмером и Джиллесом [2462] ( $T \leq 8000^\circ \text{K}$ ).

При  $T \leq 4000^\circ \text{K}$  расхождения между данными [2334, 126, 2462] и значениями, приведенными в табл. 331, 336 и 341 II тома, не превышают  $0,003 \text{ кал/г-атом·град}$  и обусловлены только различием принятых в расчетах значений физических постоянных. При более высоких температурах данные [2462] существенно отличаются от приведенных в настоящем Справочнике. При  $6000^\circ \text{K}$  эти расхождения достигают  $0,037$ ;  $0,064$  и  $0,156 \text{ кал/г-атом·град}$  в значениях  $\Phi^*_T$  для  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  соответственно и обусловлены тем, что в расчетах

Кольского и др. учитывались все уровни, приведенные у Мур [2941], без ограничения по величине главного квантового числа, и не учитывались состояния, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

**Ca<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup> и Ba<sup>+</sup>.** Термодинамические функции Ca<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup> и Ba<sup>+</sup>, приведенные в табл. 332 (II), 337 (II) и 342 (II), соответственно, были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Значения постоянных  $A_F$  и  $A_S$  в этих уравнениях, принятые в расчетах, приведены в табл. 255. Электронные составляющие вычислялись при помощи непосредственного суммирования по уровням энергии, приведенным в табл. 249, 251 и 253. Основные погрешности в вычисленных таким образом значениях термодинамических функций Ca<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup> и Ba<sup>+</sup> определяются главным образом пренебрежением электронными уровнями с энергиями возбуждения свыше 50 000 см<sup>-1</sup>. Однако благодаря тому, что ионизационные пределы всех трех ионов достаточно велики (примерно 90 000 см<sup>-1</sup>), погрешности в значениях  $\Phi_{6000}^*$  меньше погрешностей, обусловленных неточностью физических постоянных.

Термодинамические функции ионизованного кальция, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, согласуются в пределах 0,002 кал/г-атом·град; в тех же пределах термодинамические функции Ca<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup> и Ba<sup>+</sup> согласуются с результатами расчетов Маргрейва с сотрудниками [1851a].

**CaO, SrO и BaO.** Термодинамические функции окислов кальция, стронция и бария, приведенные соответственно в табл. 334(II), 339(II) и 344(II), были вычислены по уравнениям (II.161)<sub>1</sub> и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях были рассчитаны по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 254. Вычисление величин  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  проводилось без ограничения числа вращательных уровней энергии и без корреляции принятых колебательных постоянных рассматриваемых молекул с их энергиями диссоциации. В табл. 256 приведены значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.161) и (II.162), значений  $\theta$  и  $x$  для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленных по принятым молекулярным постоянным CaO, SrO и BaO. Составляющие возбужденных состояний молекул CaO, SrO и BaO, приведенных в табл. 254, вычислялись по уравнениям (II.120) и (II.121), т. е. без учета различия колебательных и вращательных постоянных этих молекул в их основных и возбужденных электронных состояниях.

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций CaO, SrO и BaO при температурах до 1500—2000° К обусловлены главным образом неточностью принятых в расчетах значений физических и молекулярных постоянных и не превышают 0,02—0,03

Таблица 256

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных CaO, SrO и BaO

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0}{T} \cdot 10^6$ | $C_F$  | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|--------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> | кал/моль·град              |        |         |
| CaO      | 1053,4   | 6,5701         | 0,7566               | 0,460                | 1,56964            | 4,65                       | 5,6157 | 12,5712 |
| SrO      | 940,24   | 6,0598         | 0,6058               | 0,545                | 2,06381            | 4,35                       | 7,9901 | 14,9456 |
| BaO      | 963,72   | 3,0665         | 0,4169               | 0,815                | 2,22883            | 3,79                       | 9,3114 | 16,2669 |

кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$ . При более высоких температурах начинают сказываться ошибки из-за приближенного учета возбужденных электронных состояний CaO, SrO и BaO, приведенных в табл. 254, пренебрежения необходимостью ограничения числа вращательных

состояний, а также пренебрежения рядом низких электронных состояний, не наблюдавших непосредственно, но обнаруженных по возмущениям в спектрах этих молекул (см. стр. 839). Последние погрешности могут достигать 0,2—0,5 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$  рассматриваемых газов. Общие погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  окислов кальция, стронция и бария имеют величины порядка  $\pm 0,01$ ,  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,5$  кал/моль·град.

Ранее термодинамические функции CaO, SrO и BaO вычислялись в работе Вейц, Гурвица и Ртищевой [126] для  $T \leq 3500^\circ \text{K}$ . Результаты, приведенные в этой работе и табл. 334 (II), 339(II) и 344(II), согласуются в пределах 0,005 кал/моль·град. Имеющиеся расхождения объясняются некоторым различием принятых значений физических и молекулярных постоянных. Другие расчеты термодинамических функций CaO, SrO и BaO в литературе неизвестны.

### § 109. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ca, CaO, Sr, SrO. Ba и BaO В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции Ca, CaO, Sr, SrO, Ba и BaO в твердом и жидком состояниях (табл. 330, 333, 335, 338, 340 и 343 II тома) вычислены по уравнениям (III.9)—(III.11) на основании значений термодинамических величин, приведенных в табл. 257. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298\*, 1000, 1500, 2000 и 3000° K, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 258.

Ca. Известны три полиморфные модификации кальция:  $\alpha$ -Ca — кубическая плотноупакованная модификация (структурный тип Cu),  $\beta$ -Ca — модификация со сложной, еще не установленной структурой, и  $\gamma$ -Ca, имеющий гексагональную плотноупакованную структу-

Таблица 257

Принятые значения термодинамических величин кальция, стронция, бария и их окислов в твердом и жидком состояниях

| Вещество | Состояние | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ | $S_{298,15}^\circ$ | $C_{p,298,15}^\circ$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^\circ$ а |                |                   | * Интервал температуры | $T_m$ или $T_{tr}$ | $\Delta H_m$ или $\Delta H_{tr}$ |
|----------|-----------|--------------------------------|--------------------|----------------------|--|----------------|-------------------|------------------------|--------------------|----------------------------------|
|          |           | кал/моль                       | кал/моль·град      |                      | a  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ | °K                     | °K                 | кал/моль                         |
| Ca       | Крист.    | 1377                           | 9,97               | 6,30                 | 5,31                                       | 3,33           | —                 | 298,15—713             | 713                | 270                              |
| Ca       | »         | —                              | —                  | —                    | 1,50                                       | 7,74           | —2,5              | 713—1122               | 1122               | 2070                             |
| Ca       | Жидк.     | —                              | —                  | —                    | 7,4  | —              | —                 | 1122—3400              | —                  | —                                |
| CaO      | Крист.    | 1670                           | 9,5                | 10,24                | 11,67                                      | 1,08           | 1,56              | 298,15—1800            | —                  | —                                |
| CaO      | »         | —                              | —                  | —                    | 12,83                                      | 0,41           | —                 | 1800—2860              | 2860               | 19000                            |
| CaO      | Жидк.     | —                              | —                  | —                    | 16,00                                      | —              | —                 | 2860—6000              | —                  | —                                |
| Sr       | Крист.    | 1550                           | 12,7               | 6,50                 | 5,71                                       | 2,66           | —                 | 298,15—862             | 862                | 200                              |
| Sr       | »         | —                              | —                  | —                    | 8,0  | —              | —                 | 862—1043               | 1043               | 2200                             |
| Sr       | Жидк.     | —                              | —                  | —                    | 7,4  | —              | —                 | 1043—3100              | —                  | —                                |
| SrO      | Крист.    | 2040                           | 13,0               | 10,64                | 12,34                                      | 1,12           | 1,806             | 298,15—1200            | —                  | —                                |
| SrO      | »         | —                              | —                  | —                    | 13,21                                      | 0,29           | —                 | 1200—2730              | 2730               | 16700                            |
| SrO      | Жидк.     | —                              | —                  | —                    | 16,00                                      | —              | —                 | 2730—6000              | —                  | —                                |
| Ba       | Крист.    | 1640                           | 14,5               | 6,76                 | 5,69                                       | 3,60           | —                 | 298,15—643             | 643                | 140                              |
| Ba       | »         | —                              | —                  | —                    | 8,0  | —              | —                 | 643—983                | 983                | 1830                             |
| Ba       | Жидк.     | —                              | —                  | —                    | 7,5  | —              | —                 | 983—3500               | —                  | —                                |
| BaO      | Крист.    | 2380                           | 16,8               | 10,82                | 12,74                                      | 1,04           | 1,984             | 298,15—1200            | —                  | —                                |
| BaO      | »         | —                              | —                  | —                    | 13,65                                      | 0,16           | —                 | 1200—2196              | 2196               | 13800                            |
| BaO      | Жидк.     | —                              | —                  | —                    | 16,00                                      | —              | —                 | 2196—6000              | —                  | —                                |

<sup>a</sup>  $C_p^\circ = a + bT - cT^{-2}$  (кал/моль·град),

ру (структурный тип Mg). Поскольку теплота превращения  $\alpha$ -Ca в  $\beta$ -Ca неизвестна, при расчете термодинамических функций кальция учитывалось только полиморфное превращение  $\beta$ -Ca в  $\gamma$ -Ca при 713° К.

Келли [2364] рассмотрел результаты ряда исследований теплоемкости кальция при низких температурах и, основываясь главным образом на данных Клузиуса и Вона [1137] (10—201° К), рекомендовал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 9,95 \pm 0,10$  кал/г-атом·град. Опубликованные в 1957 г. данные Робертса [3450] (1,5—20° К) приводят к значению  $S_{20}^{\circ} = 0,134$  кал/г-атом·град, которое на 0,02 кал/г-атом·град превышает соответствующее значение, полученное по данным работы [1137]. В Справочнике принимаются значения  $S_{298,15}^{\circ} = 9,97 \pm 0,08$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1377 \pm 10$  кал/г-атом, вычисленные по данным работ [1137, 3450].

Данные по теплоемкости и энтальпии кальция при температурах выше 298° К получены в ряде исследований, однако наличие у кальция при 713° К полиморфного превращения затрудняет выбор наиболее надежных данных. Кубашевский [2492] провел критический анализ результатов этих работ, включая неопубликованные данные Яуха по энтальпии Ca в интервале 298—1223° К, и рекомендовал линейное уравнение для теплоемкости кальция в интервале 298—713° К, теплоту превращения  $\Delta H_{713} = 0,27 \pm 0,04$  ккал/г-атом, уравнение для теплоемкости  $\gamma$ -Ca (713—1122° К), теплоту плавления  $\Delta H_{1122} = 2,07 \pm 0,08$  ккал/г-атом и значение теплоемкости жидкого кальция  $C_p^{\circ} = 7,4 \pm 0,2$  кал/г-атом·град (1122—1223° К), которые принимаются в настоящем Справочнике. Последнее значение использовалось также для расчетов термодинамических функций жидкого кальция при более высоких температурах. С точностью  $\pm 0,03$  кал/г-атом·град вычисленные значения термодинамических функций кальция (табл. 330(II)) согласуются с результатами расчетов Сталла и Зинке [3894], выполненных до 1700° К.

Значения термодинамических функций кальция в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3400° К, приведены в табл. 330(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 258.

**CaO.** Окись кальция, а также окислы других щелочно-земельных элементов (SrO и BaO) известны только в виде кубических модификаций (структурный тип NaCl).

Теплоемкость окиси кальция при низких температурах измеряли Нернст и Шверс [3046] (28—90° К) и Паркс и Келли [3192] (87—293° К). Келли [2364] на основании этих данных рекомендовал  $S_{298,15}^{\circ} = 9,5 \pm 0,2$  кал/моль·град. Значение  $S_{28}^{\circ}$ , полученное экстраполяцией теплоемкости ниже 28° К, равно 0,04 кал/моль·град. Значение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1670 \pm 20$  кал/моль, приведенное в табл. 257, вычислено по данным работ [3046, 3192].

Келли [2363] рассмотрел многочисленные измерения энтальпии окиси кальция при высоких температурах и рекомендовал для теплоемкости CaO в интервале 298—1800° К уравнение, приведенное в табл. 257. Результаты измерений энтальпии CaO, выполненных в 1951 г. Ландером [2554] (564—1176° К), согласуются со значениями, рекомендованными Келли [2363], в пределах 1,0—1,3% (700—1100° К). Теплоемкость CaO в интервале от 1800° К до температуры плавления  $2860 \pm 25$ ° К [917] была оценена авторами Справочника при помощи линейного уравнения, выведенного по значениям  $C_{p1800}^{\circ} = 13,57$  кал/моль·град [2364] и  $C_{p2860}^{\circ} = 14,00$  кал/моль·град; последнее значение получено в соответствии с правилом, сформулированным в главе III (см. стр. 145). Теплота плавления окиси кальция  $\Delta H_{2860} = 19,0 \pm 3,0$  ккал/моль принята по оценке Кубашевского и Эванса [2494]. Теплоемкость жидкой CaO оценена равной 16,0 кал/моль·град.

Значения термодинамических функций окиси кальция в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—6000° К, приведены в табл. 333(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 258.

**Sr.** Стронций имеет три полиморфные модификации — кубическую гранецентрированную ( $\alpha$ -Sr, структурный тип Cu), гексагональную плотноупакованную ( $\beta$ -Sr, структурный тип Mg) и кубическую объемно-центрированную ( $\gamma$ -Sr, структурный тип Na). Температуры равновесных превращений стронция равны 608 и 862° К. Ввиду отсутствия экспериментальных данных по теплоемкости и энтальпии стронция при температурах выше 298° К при рас-

чете термодинамических функций стронция учитывалось только полиморфное превращение при 862° К, теплота которого была оценена Сталлом и Зинке [3894].

Теплоемкость стронция измерялась Робертсом [3450] в интервале 1,5—20° К и Гласкокком [1758] при комнатной температуре ( $C_{p298}^{\circ} = 6,5 \pm 0,3$  кал/г-атом·град). Используя эти данные, а также значения теплоемкости кальция, авторы Справочника при помощи метода Карапетьянца оценили теплоемкость стронция в интервале 20—298° К и нашли значения  $S_{298,15}^{\circ} = 12,7 \pm 0,3$  кал/г-атом·град<sup>1</sup> и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1550 \pm 30$  кал/г-атом.

Данные по теплоемкости и энтальпии стронция при температурах выше 298° К отсутствуют. Значения температуры превращения (862° К) и температуры плавления стронция (1043° К) приняты по данным Истмана и др. [1440]; они хорошо согласуются с величинами, рекомендованными Кубашевским [2493]. Кубашевский [2493] провел оценку теплоты плавления  $\Delta H_{1043} = 2,2 \pm 0,15$  ккал/г-атом, а Сталл и Зинке [3894] — теплоты превращения стронция  $\Delta H_{862} = 0,2$  ккал/г-атом. Оценка теплоемкости стронция в интервале 298—862° К была проведена при помощи уравнения, выведенного по значениям  $C_{p298}^{\circ} = 6,5$  кал/г-атом·град [1758] и  $C_{p862}^{\circ} = 8,0$  кал/г-атом·град (см. табл. 257). Теплоемкость высокотемпературной модификации стронция оценена равной 8,0 кал/г-атом·град, а теплоемкость жидкого стронция принята равной 7,4 кал/г-атом·град по данным [3894]. Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$ , приведенными в табл. 335(II) и вычисленными до 1600° К Сталлом и Зинке [3894], не превышают 0,25 кал/г-атом·град и обусловлены уточнением величины  $S_{298,15}^{\circ}$  в результате появления данных Робертса [3450].

Значения термодинамических функций стронция в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3100° К, приведены в табл. 335(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 258.

**SrO.** Андерсон [550] измерил теплоемкость окиси стронция в интервале 58—298° К и рассчитал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 13,0 \pm 0,2$  кал/моль·град. Экстраполяция теплоемкости ниже 56,2° К приводит к величине  $S_{56,2} = 1,17$  кал/моль·град. Вычисленное по данным Андерсона [550] значение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$  равно  $2040 \pm 20$  кал/моль. Энтальпию SrO в интервале 406—1266° К исследовал Ландер [2554]. Рекомендованное им для теплоемкости SrO уравнение (см. табл. 257) принимается до 1200° К. Теплоемкость окиси стронция в интервале от 1200° К до температуры плавления  $2730 \pm 20$ ° К [917] была оценена при помощи линейного уравнения, выведенного по значениям  $C_{p1200}^{\circ} = 13,56$  кал/моль·град [2554] и  $C_{p2730}^{\circ} = 14,0$  кал/моль·град. Теплота плавления окиси стронция по оценке Кубашевского и Эванса [2494] составляет  $16,7 \pm 2,0$  ккал/моль. Теплоемкость жидкой SrO принята равной 16,0 кал/моль·град.

Значения термодинамических функций окиси стронция в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—6000° К, приведены в табл. 338(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 258.

**Ва.** Барий известен в виде кубической объемно-центрированной модификации ( $\alpha$ -Ва, структурный тип Na), устойчивой до 643° К, и высокотемпературной модификации  $\beta$ -Ва, структура которой пока еще не установлена.

Имеющиеся в литературе данные по теплоемкости бария относятся к самым низким температурам (Робертс [3450], 1,5—20° К) и к комнатным температурам (Менделеев, см. [2819],  $C_p^{\circ} = 6,87$  кал/г-атом·град, 273—373° К). Расчет теплоемкости бария в интервале 20—298° К по методу Карапетьянца с использованием указанных выше данных и значений теплоемкости калия приводит к величинам  $S_{298,15}^{\circ} = 14,5 \pm 0,5$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1640 \pm 50$  кал/г-атом<sup>2</sup>. Измерения энтальпии высокотемпературной модификации бария и жидкого бария проведены в неопубликованной работе Яуха (см. [2492, 2493], 723—1123° К). На основании этих данных Кубашевский [2493] рекомендовал для теплоты превращения бария значение  $\Delta H_{643} = 0,14 \pm 0,08$  ккал/г-атом, а для теплоты плавления бария  $-\Delta H_{983} = 1,83 \pm 0,07$  ккал/г-атом. Полученные Кубашевским [2492] по дан-

<sup>1</sup> Такое же значение получено при сравнении стандартных энтропий щелочных и щелочно-земельных элементов. Оценки  $S_{298,15}^{\circ}$ , выполненные ранее [2364, 3508 и 1093], приводят к значениям  $12,5 \pm 0,5$ ; 10,0 и 13,3 кал/г-атом·град соответственно.

<sup>2</sup> Выполненные ранее оценки  $S_{298,15}^{\circ}$  приводили к более высоким значениям: 15,1 [273], 16,0 [2364] и  $16,2 \pm 1,0$  кал/г-атом·град [2494].

ным Яуха значения теплоемкости  $\beta$ -модификации бария ( $C_p^\circ = -1,36 + 19,2 \cdot 10^{-3} T$ , 673—983° К) и жидкого бария ( $C_p^\circ = 11,5 \pm 0,3$  кал/г-атом·град) неправдоподобно высокие. Поэтому в Справочнике, так же как и в сводке Сталла и Зинке [3894], для теплоемкости бария принимаются значения, полученные при помощи приближенной оценки, а именно: линейное уравнение для теплоемкости  $\alpha$ -Ba (298—643° К) (см. табл. 257), значение  $C_p^\circ = 8,0$  кал/г-атом·град (643—983° К) для  $\beta$ -Ba и значение  $C_p^\circ = 7,5$  кал/г-атом·град для жидкого бария.

Значения термодинамических функций бария в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3500° К, приведены в табл. 340(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 258.

Расхождения между значениями термодинамических функций твердого и жидкого бария, приведенными в табл. 340(II) и вычисленными до 1900° К Сталлом и Зинке [3894], достигают примерно 1 кал/г-атом·град и объясняются существенным уточнением значения  $S_{298,15}^\circ$  в результате работы Робертса [3450].

**ВаО.** Теплоемкость окиси бария в интервале 56—299° К измерил Андерсон [550], рекомендовавший значение  $S_{298,15}^\circ = 16,8 \pm 0,3$  кал/моль·град. Значение  $S_{56,2}^\circ$ , полученное экстраполяцией теплоемкости ниже 56,2° К, составляет 2,56 кал/моль·град. Значение  $H_{298,15}^\circ = -H_0^\circ = 2380 \pm 30$  кал/моль вычислено по данным Андерсона [550]. Ландер [2554] (391—1299° К) исследовал энтальпию двух образцов окиси бария, один из которых содержал 27% SrO, а другой был получен при термическом разложении ВаО<sub>2</sub>, имевшей примесь 1% SiO<sub>2</sub>. На основании полученных данных Ландер [2554] рекомендовал для теплоемкости чистой ВаО уравнение, которое принимается в Справочнике в интервале 298—1200° К (см. табл. 257). Для теплоемкости окиси бария в интервале от 1200° К до температуры плавления 2196 ± 10° К [917] составлено линейное уравнение по значениям  $C_{p1200}^\circ = 13,84$  кал/моль·град [2554] и  $C_{p2196}^\circ = 14,0$  кал/моль·град. Теплота плавления ВаО, принятая по оценке Кубашевского и Эванса [2494], равна 13,8 ± 2,0 ккал/моль. Теплоемкость жидкой окиси бария оценена равной 16,0 кал/моль·град.

Таблица 258

Погрешности (в кал/моль·град) значений  $\Phi_T^*$  кальция, стронция, бария и их окислов в твердом и жидком состояниях

| T°, К | 298   | 1000  | 1500 | 2000 | 3000 |
|-------|-------|-------|------|------|------|
| Ca    | ±0,08 | ±0,15 | ±0,2 | ±0,3 | ±0,6 |
| CaO   | ±0,2  | ±0,25 | ±0,3 | ±0,4 | ±0,8 |
| Sr    | ±0,3  | ±0,8  | ±1,2 | ±1,5 | ±2,0 |
| SrO   | ±0,2  | ±0,3  | ±0,4 | ±0,5 | ±1,0 |
| Ba    | ±0,5  | ±1,0  | ±1,4 | ±1,7 | ±2,2 |
| BaO   | ±0,3  | ±0,4  | ±0,5 | ±0,7 | ±1,3 |

Значения термодинамических функций окиси бария в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—6000° К, приведены в табл. 343(II). Величины погрешностей вычисленных значений  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 258.

#### § 110. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием кальция является Ca (крист.).

**Ca (газ).** В табл. 259 приведена сводка литературных данных по давлению насыщенных паров кальция, а также вычисленные по этим данным авторами Справочника значения теплоты сублимации кальция.

Результаты измерений, проведенных Пиллинггом [3248] методом испарения с поверхности, недостаточно надежны вследствие неточности примененного метода измерения и

Результаты вычислений теплоты сублимации кальция

| Авторы                               | Год  | Метод                   | Интервал температуры, °К | Число измерений | $\Delta H_{s_0}$ , ккал/г-атом |
|--------------------------------------|------|-------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Пиллинг [3248] . . . . .             | 1921 | испарения с поверхности | 776—973                  | 6               | 41,8                           |
| Руфф, Хартманн [3554] . . . . .      | 1924 | кипения                 | 1233—1380                | 7               | 40,9 ± 1,8                     |
| Хартманн, Шнейдер [1967] . . . . .   | 1929 | »                       | 1254—1546                | 11              | 41,97 ± 0,25                   |
| Рудберг [3547] . . . . .             | 1934 | Кнудсена                | 774—897                  | 8               | 45,97 ± 0,16                   |
| Приселков, Несмеянов [337] . . . . . | 1954 | »                       | 748—943                  | 11              | 42,05 ± 0,15                   |
| Дуглас [1384] . . . . .              | 1954 | »                       | 807—918                  | 13              | 42,17 ± 0,22                   |
| Томлин [3999] . . . . .              | 1954 | »                       | 801—877                  | 6               | 42,08 ± 0,13                   |
| Смит, Смит [3785] . . . . .          | 1959 | »                       | 730—965                  | —               | 42,9                           |

загрязненности исследованного образца (97,2% Ca, 1,6% Mg и 1,2% CaCl<sub>2</sub>). Данные Руффа и Хартманна [3554], полученные методом пружинных весов (разновидность метода определения температуры кипения), ошибочны (критику метода Руффа по определению давления насыщенных паров металлов см. в обзоре Эйкена [1496]). Давления паров кальция, измеренные Рудбергом [3547] эффузионным методом, занижены по сравнению с данными других авторов почти в 10 раз, что можно объяснить несовершенством примененной аппаратуры и методики измерения температуры в этой работе.

Наиболее надежные измерения давления паров кальция были выполнены Приселковым и Несмеяновым [337], Дугласом [1384] и Томлином [3999] при помощи различных вариантов эффузионного метода. Результаты этих измерений находятся в хорошем соответствии друг с другом и приводят к значению  $\Delta H_{s_0}(\text{Ca, крист.}) = 42,1$  ккал/г-атом. С этими данными согласуются также результаты измерений Хартманна и Шнейдера [1967], полученные методом определения температуры кипения. Кривая давления пара над твердым кальцием, приведенная в недавно опубликованной работе Смита и Смита [3785], имеет слишком крутой температурный ход и приводит к значению теплоты сублимации  $\Delta H_{s_0} = 42,9$  ккал/г-атом, завышенному по сравнению со значениями, полученными по данным других исследователей.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{Ca, крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(\text{Ca, газ}) = 42,1 \pm 0,2 \text{ ккал/г-атом},$$

которое является средним из значений, вычисленных по данным Приселкова и Ан. Несмеянова [337], Дугласа [1384] и Томлина [3999]. Это значение практически совпадает со значением, рекомендованным Сталлом и Зинке [3894].

**Ca<sup>+</sup>(газ).** Принятое в Справочнике значение энергии ионизации атома кальция  $49304,8 \text{ см}^{-1}$  или

$$I(\text{Ca}) = 140,975 \text{ ккал/г-атом},$$

взято по работе Мур [2941]. Погрешность этого значения не превышает 1 ккал/г-атом. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Ca}^+, \text{газ}) = 183,075 \pm 0,2 \text{ ккал/г-атом}.$$

**СаО (крист.).** Быховский и Россини [813] критически рассмотрели многочисленные литературные данные по теплотам растворения окиси кальция и металлического кальция в соляной кислоте. Основываясь на этих данных, они вычислили значение теплоты образования окиси кальция  $\Delta H^{\circ}f_{291} = -151,7$  ккал/моль. Позже Россини и др. [3508] привели эту

величину к стандартной температуре и с учетом некоторых новых работ рекомендовали значение  $\Delta H^{\circ}f_{298,15} = -151,9$  ккал/моль.

Симонсен [3720] измерил теплоту сгорания металлического кальция в хлоре и нашел  $\Delta H_{293} = -187,8$  ккал/моль (разброс отдельных измерений превышал 2 ккал/моль). На основании этого значения, а также ряда тепловых эффектов других реакций [3508] можно построить цикл, не включающий теплоты растворения кальция в соляной кислоте. Вычисленное таким образом значение теплоты образования CaO составляет  $\Delta H^{\circ}f_{298,16} = -149,7$  ккал/моль.

Попытки получить достаточно точное значение теплоты образования окиси кальция методом сжигания в кислороде металлического кальция долгое время оставались безуспешными [3013, 1901]. В 1956 г. Хубер и Холли [2141] провели новое определение теплоты сгорания кальция в кислороде. Для сжигания использовался тщательно проанализированный образец кальция высокой чистоты (99,37% Ca, основные примеси — 0,07% CaO и 0,52% CaH<sub>2</sub>). Специальным анализом было установлено, что образования CaO<sub>2</sub> не происходило.

В Справочнике принимается значение теплоты образования окиси кальция

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15} (\text{CaO, крист.}) = -151,79 \pm 0,21 \text{ ккал/моль,}$$

найденное в работе Хубера и Холли [2141].

Значение, полученное из термодимического цикла, включающего теплоту растворения кальция в воде, близко совпадает с принятым. Со значением, вычисленным на основании теплоты образования хлористого кальция, совпадение несколько хуже, что является следствием сравнительно низкой точности принятой в расчете теплоты образования CaCl<sub>2</sub>.

Значение теплоты диссоциации карбоната кальция, которое может быть вычислено на основании многочисленных исследований этой реакции, дает только разность между теплотой образования окиси кальция и карбоната кальция. Поскольку обе эти величины вычисляются из термодимических циклов, включающих теплоту растворения кальция в соляной кислоте (наименее точный член цикла), такой расчет не может дать независимого значения теплоты образования окиси кальция.

**CaO (газ).** Давление паров окиси кальция измеряли Руфф и Шмидт [3564] и Классен и Венеманс [1116]. Результаты, полученные Руффом и Шмидтом, ошибочны главным образом вследствие восстановления окиси кальция графитовыми (или карбидными) стенками тигля. Классен и Венеманс измеряли скорость испарения окиси кальция и других щелочно-земельных металлов с платиновой пластинки, покрытой слоем окиси кальция толщиной 100—200 мк. Принималось, что температура платины равна температуре нанесенной на нее окиси кальция. Однако Блеветт, Либхавский и Хеннелли [842] показали, что вследствие различия в коэффициентах испускания платины и окислов щелочно-земельных металлов, а также благодаря низкой теплопроводности этих окислов такое предположение может привести к существенным ошибкам в измеренных температурах. Результаты проведенных Классеном и Венемансом [1116] семи опытов (1617—1728° К) могут быть представлены уравнением

$$\lg p (\text{атм}) = -\frac{27400}{T} + 7,25^1.$$

Ниже приведен состав продуктов испарения окиси кальция. Парциальные давления Ca, O<sub>2</sub> и O, образующихся в результате диссоциации окиси кальция в конденсированном состоянии, были вычислены на основании принятых в Справочнике значений термодинамических свойств этих веществ. Полагалось, что  $V_{\text{Ca}} = V_{\text{O}} + 2V_{\text{O}_2}$ , где  $V$  — скорость испарения. Парциальное давление CaO, общее давление паров над окисью кальция  $\Sigma p$  (в атм) и доля Ca в парах, вычисленные по данным Классена и Венеманса [1116], приведены ниже:

| $T, ^\circ\text{K}$ | $p_{\text{Ca}}$       | $p_{\text{O}_2}$      | $p_{\text{O}}$        | $p_{\text{CaO}}$      | $\Sigma p$             | $\frac{p_{\text{Ca}}}{p_{\text{Ca}} + p_{\text{CaO}}}, \%$ |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|
| 1600                | $7,76 \cdot 10^{-11}$ | $7,26 \cdot 10^{-12}$ | $3,88 \cdot 10^{-11}$ | $4,11 \cdot 10^{-11}$ | $1,648 \cdot 10^{-10}$ | 65,4   |
| 1750                | $2,27 \cdot 10^{-9}$  | $2,30 \cdot 10^{-10}$ | $1,11 \cdot 10^{-9}$  | $1,21 \cdot 10^{-9}$  | $4,82 \cdot 10^{-9}$   | 65,2   |

<sup>1</sup> В монографии Келли [2355] приведено неверное уравнение  $\lg p (\text{атм}) = -\frac{27400}{T} + 6,89$ , что объясняется ошибкой при пересчете данных работы [1116] от миллиметров рт. ст. к атмосферам.

Интересно отметить, что доля кальция в парах практически не изменяется с температурой. В данном случае рост температуры, способствующий углублению диссоциации, компенсируется ростом давления, действующего в противоположную сторону.

Расчет теплоты сублимации окиси кальция, по данным, полученным Классеном и Венемансом [1116], с учетом образования в парах атомарного кальция (методика расчета изложена в работе [296]) привел к значению  $\Delta H_{s_0} = 140$  ккал/моль<sup>1</sup>. Погрешность этого значения, оцененная по разбросу отдельных экспериментальных точек, составляет  $\pm 4$  ккал/моль. Этому значению теплоты сублимации соответствует энергия диссоциации  $D_0(\text{CaO}) = 112 \pm 4$  ккал/моль.

Друммонд и Барроу [1409] вычислили по данным Классена и Венеманса [1116] значение теплоты сублимации окиси кальция 137,5 ккал/моль. Расхождение со значением, найденным в настоящем Справочнике, объясняется тем, что авторы работы [1409] не учитывали диссоциацию окиси кальция и использовали для расчетов ошибочное уравнение, представляющее экспериментальные данные [1116] и взятое, по-видимому, из работы Келли [2355] (см. примечание на стр. 849).

Пельхович [3213] при помощи масс-спектрометра исследовал состав продуктов испарения окиси кальция с раскаленной платиновой ленты. Основным продуктом испарения в этих условиях при 1550—1800° К оказался атомарный кальций. Найденная Пельховичем зависимость ионного тока  $\text{CaO}^+$  от температуры соответствует теплоте сублимации окиси кальция  $\Delta H_{s_{1713}} = 169$  ккал/моль, или  $\Delta H_{s_0} = 174$  ккал/моль, что находится в резком противоречии со значением, вычисленным выше по данным Классена и Венеманса [1116]. Можно предполагать, что, так же как и в случае SrO, вычисление теплоты сублимации окиси кальция по результатам измерения интенсивности ионного тока  $\text{CaO}^+$  должно привести к неправильным результатам. Действительно, в работе [3213] при исследовании испарения окиси бария было обнаружено, что значительная часть окиси бария (40—50%) диссоциирует при ионизации под действием электронного пучка. Поскольку молекула CaO значительно менее стабильна, чем BaO, можно ожидать, что диссоциация CaO в результате действия ионизирующего электронного пучка будет еще более значительной, и, следовательно, измеренный Пельховичем [3213] ионный ток  $\text{CaO}^+$  не может непосредственно служить мерой концентрации CaO в парах. Для перехода от ионного тока к парциальным давлениям в таких случаях необходимо учитывать степень диссоциации при ионизации, что в настоящее время не может быть сделано. Нужно отметить, что сам Пельхович [3213] не вычислял по полученным им данным теплоту сублимации окиси кальция, сообщив в работе только угол наклона прямой, выражающей зависимость логарифма ионного тока  $\text{CaO}^+$  от температуры.

Значение энергии диссоциации окиси кальция может быть вычислено также на основании изучения равновесия диссоциации этой молекулы в пламенах<sup>2</sup>. Хульдт и Лагерквист [2148, 2149] исследовали равновесие диссоциации окиси кальция в ацетилено-воздушных пламенах (2240—2430° К) и нашли  $D_0(\text{CaO}) = 120$  ккал/моль. Однако впоследствии [2150] сами авторы исправили это значение и рекомендовали 112,7 ккал/моль<sup>3</sup>. В работах Вейц и Гурвича [122, 125, 121] равновесие диссоциации окиси кальция было исследовано в пламенах окиси углерода с кислородом, ацетилена с воздухом, ацетилена с кислородом и водорода с кислородом, охватывающих температурный интервал от 2370 до 3210° К. Одним из источников погрешностей в значениях энергии диссоциации CaO, определяемых методом изучения равновесий в пламенах, является неопределенность вероятности электронного перехода, связанного с линией Ca (4227 Å), чем и объясняется различие значений энер-

<sup>1</sup> Классен и Венеманс [1116] на основании зависимости давления паров окиси кальция (без учета диссоциации) от температуры нашли  $\Delta H_{s_{1673}} = 120$  ккал/моль (или  $\Delta H_{s_0} = 125$  ккал/моль). Расхождение с вычисленным в настоящем Справочнике значением объясняется большим разбросом экспериментальных точек и узким интервалом температуры, что особенно сильно сказывается на результатах расчетов по использованному Классеном и Венемансом методу.

<sup>2</sup> Подробное описание этого метода и техники обработки экспериментальных данных можно найти в работе [122].

<sup>3</sup> Хульдт и Лагерквист [2150] принимали, что основным электронным состоянием молекулы CaO (а также SrO) является состояние <sup>3</sup>Σ. Как было показано в работе [121], это предположение ошибочно. Приведенное значение было пересчитано в предположении, что основным электронным состоянием является состояние <sup>1</sup>Σ.

гии диссоциации окиси кальция 115 [125] и 117,0 *ккал/моль* [121], рекомендованных на основании одних и тех же экспериментальных данных. Однако в настоящее время вероятность этого перехода измерена весьма точно [327]. Пересчет данных, полученных в последней работе Хульдта и Лагерквиста [2150] и в работах Вейц и Гурвича [125, 121], с учетом значения вероятности перехода, найденного в работе [327], приводит к значениям  $D_0(\text{CaO})$ , равным 113,2 и  $114,9 \pm 4$  *ккал/моль* соответственно. Величина, полученная на основании данных, приведенных в работах [122, 125, 121], представляется более надежной, так как в этих работах исследования проводились в нескольких пламенах в более широком интервале температуры и, кроме того, парциальное давление атомарного кальция измерялось двумя независимыми методами.

Соответствие между значениями энергии диссоциации, полученными на основании измерений давления паров окиси кальция и исследований диссоциации окиси кальция в пламенах, можно считать вполне удовлетворительным. Поскольку результаты измерений давления паров окиси кальция, выполненных Классеном и Венемансом [1116], имеют большой разброс и их точность уменьшается вследствие значительной диссоциации окиси кальция в парах, более надежными представляются значения  $D_0(\text{CaO})$ , полученные при исследовании равновесий в пламенах. В Справочнике принимается значение энергии диссоциации окиси кальция

$$D_0(\text{CaO}) = 115 \pm 4 \text{ ккал/моль},$$

полученное в работах Вейц и Гурвича [125, 121]. Этому значению соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{CaO, газ}) = -13,913 \pm 4,0 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{S_0}(\text{CaO, крист.}) = 137,133 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}.$$

Стандартным состоянием стронция является **Sr (крист.)**.

**Sr (газ).** Давление насыщенных паров стронция исследовали методом определения точек кипения Руфф и Хартманн [3554] ( $1217\text{—}1411^\circ \text{K}$ ) и Хартманн и Шнейдер [1967] ( $1199\text{—}1379^\circ \text{K}$ ) и эффузионным методом Приселков и Несмеянов [337] ( $673\text{—}873^\circ \text{K}$ ). Расчеты теплоты сублимации стронция по этим данным приводят к значениям  $38,0 \pm 2$ ,  $39,46 \pm 0,05$  и  $38,6 \pm 0,3$  *ккал/г-атом* соответственно. Данные Руффа и Хартманна [3554], как и в случае кальция (см. стр. 848), ошибочны и поэтому не учитывались. Причины заметных расхождений между данными Хартманна и Шнейдера [1967] и Приселкова и Несмеянова [337] неясны. Лучшее соответствие между величинами теплоты сублимации стронция при  $0^\circ \text{K}$ , вычисленными по второму и третьему законам термодинамики из данных Хартманна и Шнейдера, позволяет рассматривать их как несколько более надежные. Принятое в Справочнике значение

$$\Delta H_{S_0}(\text{Sr, крист.}) = \Delta H^\circ f_0(\text{Sr, газ}) = 39,2 \pm 0,8 \text{ ккал/г-атом}$$

является средним взвешенным между значениями, вычисленными по данным Хартманна и Шнейдера [1967] и Приселкова и Несмеянова [337]. Погрешность этого значения обуславливается преимущественно неточностью термодинамических функций твердого и жидкого стронция (см. табл. 258).

**Sr<sup>+</sup> (газ).** Значение потенциала ионизации атома стронция  $45\,925,6 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(\text{Sr}) = 131,313 \text{ ккал/г-атом},$$

принято по работе Мур [2941]; погрешность этого значения составляет около 1 *кал/г-атом*. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{Sr}^+, \text{газ}) = 170,513 \pm 0,8 \text{ ккал/г-атом}.$$

**SrO (крист.)**. Данные по теплотам растворения стронция в соляной кислоте и окиси стронция в воде и в соляной кислоте были рассмотрены Быховским и Россини [813], рекомендовавшими для теплоты образования окиси стронция значение  $\Delta H^\circ f_{291} = -140,8$  *ккал/моль*.

Позже Россини и др. [3508] пересчитали это значение к стандартным условиям и рекомендовали  $\Delta H^{\circ}f_{298,16} = -141,1$  ккал/моль.

Измеренная Симонсеном [3720] теплота сгорания металлического стронция в хлоре ( $-210$  ккал/моль) позволяет построить еще один термохимический цикл, исключаяющий теплоту растворения металлического стронция в соляной кислоте. Такой расчет, включающий ряд других данных из работы [3508], приводит к значению около  $-153$  ккал/моль, резко отличному от вычисленного Россини и др. [3508]. Результаты проведенных Симонсеном [3720] измерений теплот сгорания стронция в хлоре не точны (экспериментальные значения лежат в интервале от 202 до 217 ккал/моль); поэтому в Справочнике отдается предпочтение значению теплоты образования окиси стронция

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{SrO, крист.}) = -141,1 \pm 2,0 \text{ ккал/моль},$$

вычисленному на основании термохимического цикла, включающего теплоту растворения металлического стронция.

**SrO (газ).** Классен и Венеманс [1116] исследовали скорость испарения окиси стронция с раскаленной платиновой ленты. Давления паров окиси стронция, полученные этими авторами в интервале 1495—1635° К (предполагалось, что окись стронция — единственный продукт испарения) могут быть описаны уравнением  $\lg p \text{ (атм)} = -\frac{30\,700}{T} + 10,47$ <sup>1</sup>. Расчет теплоты сублимации SrO, выполненный авторами Справочника с учетом образования в парах атомов Sr (метод расчета изложен в работе [296]), привел к значению  $\Delta Hs_0 = 128$  ккал/моль. Рассчитываемое содержание Sr в парах, по данным работы [1116], уменьшается с ростом температуры и составляет 61% при 1500° К и 29,2% при 1650° К.

Подробное исследование скорости испарения окиси стронция с платиновой ленты провели Мур, Аллисон и Стратерс [2944]. В отличие от предыдущей работы количество окиси стронция, испарившейся с ленты и осевшей на коллекторе, определялось не только весовым анализом, но и полярографическим методом и методом радиоактивных индикаторов. Отдельным исследованием было установлено, что в условиях работы [2944] не происходило восстановления окиси стронция. Результаты проведенных в работе [2944] 19 опытов (1290—1650° К) с учетом данных Классена и Венеманса [1116] могут быть представлены уравнением  $\lg M = -\frac{23\,660}{T} + 10,468$ , где  $M$  — скорость испарения SrO (в г·см<sup>-2</sup>·час<sup>-1</sup>). Предполагая, что единственным продуктом испарения является SrO, авторы работы [2944] нашли значение теплоты сублимации  $\Delta Hs_0 = 126 \pm 0,8$  ккал/моль. Приближенный учет образования атомарного стронция (предполагалось, что SrO диссоциирует на 40%) привел авторов работы [2944] к значению 126,6 ккал/моль.

Результаты расчета состава продуктов диссоциации окиси стронция в конденсированном состоянии по принятым в Справочнике значениям термодинамических свойств соответствующих веществ приведены ниже. Значения парциального давления SrO, суммарного давления паров над твердой окисью стронция  $\Sigma p$  (в атм) и содержания атомарного стронция (в %) были вычислены на основании данных Мур и др. [2944]:

| $T, ^{\circ}\text{K}$ | $p_{\text{Sr}}$       | $p_{\text{O}_2}$      | $p_{\text{O}}$        | $p_{\text{SrO}}$      | $\Sigma p$            | $\frac{p_{\text{Sr}}}{p_{\text{Sr}} + p_{\text{SrO}}}, \%$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| 1300                  | $1,33 \cdot 10^{-13}$ | $2,18 \cdot 10^{-14}$ | $2,60 \cdot 10^{-14}$ | $2,67 \cdot 10^{-13}$ | $4,48 \cdot 10^{-13}$ | 33,3   |
| 1500                  | $5,78 \cdot 10^{-11}$ | $8,95 \cdot 10^{-13}$ | $1,21 \cdot 10^{-11}$ | $5,52 \cdot 10^{-11}$ | $1,34 \cdot 10^{-10}$ | 51,2   |
| 1650                  | $2,06 \cdot 10^{-9}$  | $3,09 \cdot 10^{-10}$ | $4,44 \cdot 10^{-10}$ | $1,12 \cdot 10^{-9}$  | $3,93 \cdot 10^{-9}$  | 64,8   |

<sup>1</sup> В работе Келли [2355] приведено неверное уравнение

$$\lg p \text{ (атм)} = -\frac{30\,700}{T} + 10,24.$$

Значение теплоты сублимации SrO, вычисленное по данным работы [2944] с учетом образования в парах атомов Sr, составляет  $\Delta H_{s_0} = 128 \text{ ккал/моль}$ <sup>1</sup>, что совпадает с результатом расчета по данным Классена и Венеманса [1116]. Погрешность этого значения оценивается равной  $\pm 4 \text{ ккал/моль}$ . Этому значению теплоты сублимации соответствует  $D_0(\text{SrO}) = 110,8 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ . Нужно отметить, что приведенные выше расчеты выполнены в предположении, что коэффициент конденсации окиси стронция равен единице. В работе Моргулис, Гаврилюка и Кулика [302] было найдено, что коэффициент конденсации окиси стронция на вольфраме, в зависимости от степени покрытия его окисью стронция, изменяется от 0,1 (чистый вольфрам) до 0,4—0,5 (слой примерно из 30 молекул окиси стронция). Поскольку в работах [1116, 2944] использовался метод испарения с открытой поверхности, значения коэффициента испарения, меньшие единицы, привели бы к заниженным значениям вычисляемых парциальных давлений окиси стронция по сравнению с истинными.

Рассматриваемые ниже масс-спектрометрические исследования испарения окиси стронция с поверхности [3213] и из эффузионной ячейки [3305] привели к совпадающим результатам, что, по-видимому, свидетельствует о том, что коэффициент испарения окиси стронция не может быть много меньше единицы. Если принять, что коэффициент испарения окиси стронция равен 0,5, то значение теплоты сублимации должно быть уменьшено на  $2 \text{ ккал/моль}$  и соответственно на столько же увеличена величина  $D_0(\text{SrO})$ .

Пельхович [3213] исследовал масс-спектр продуктов испарения окиси стронция с раскаленной платиновой ленты (1400—1750° К). Им было установлено, что основным продуктом испарения в этих условиях является атомарный стронций (отношение ионных токов  $\text{Sr}^+$  и  $\text{SrO}^+$  было всегда выше 50). Исследование зависимости логарифма ионного тока  $\text{Sr}^+$  от температуры показало, что, так же как и в случае испарения BaO, экспериментальные точки укладываются не на одну, а на две прямые с точкой перегиба при 1600° К. В силу сравнительно слабой интенсивности ионный ток  $\text{SrO}^+$  мог быть исследован только при температурах выше 1600° К. Угол наклона прямой  $\lg I(\text{SrO}^+) - 1/T$  соответствует теплоте сублимации окиси стронция, равной  $160 \text{ ккал/моль}$  (или  $154 \text{ ккал/моль}$  при 0° К).

Портер, Чупка и Инграм [3305] провели исследование масс-спектра продуктов испарения окиси стронция из эффузионной ячейки, изготовленной из окиси алюминия. Основным продуктом испарения оказался стронций: при температуре 2100° К отношение ионных токов  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  и  $\text{SrO}^+$  составляло 300 : 36 : 1. Проведенная авторами [3305] тарировка аппаратуры методом испарения определенного количества серебра позволила найти значение парциального давления  $p_{\text{SrO}} = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$  при 2100° К. Расчет теплоты сублимации SrO на основании приведенного выше значения  $p_{\text{SrO}}$  приводит к значению  $\Delta H_{s_0} = 151 \text{ ккал/моль}$ <sup>2</sup>. Расчет состава продуктов диссоциации твердой окиси стронция в условиях испарения из эффузионной ячейки [296], выполненный на основании принятых в настоящем Справочнике термодинамических данных, привел при 2100° К к следующим значениям:  $p_{\text{Sr}} = 4,24 \cdot 10^{-6}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 5,52 \cdot 10^{-7}$  и  $p_{\text{O}} = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$ . Если принять [3153], что ионизационные сечения стронция и окиси стронция равны, то тогда на основании вычисленного значения  $p_{\text{Sr}} = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$  и соотношения между ионными токами стронция и окиси стронция, найденного Портером и др. [3305], можно вычислить значение  $p_{\text{SrO}} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$ . Этому значению соответствует теплота сублимации окиси стронция  $\Delta H_{s_0} = 154,6 \text{ ккал/моль}$ .

Таким образом, результаты масс-спектрометрических исследований [3305, 3213] приводят к значениям теплоты сублимации и энергии диссоциации окиси стронция  $\Delta H_{s_0} = 153 \pm 3 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0(\text{SrO}) = 86 \text{ ккал/моль}$ , резко отличающимся от вычисленных по результатам исследования давления паров методом испарения с поверхности [1116, 1294]:  $\Delta H_{s_0} = 128$

<sup>1</sup> Друммонд и Барроу [1409] по данным работы [2944] вычислили значение теплоты сублимации окиси стронция  $125,7 \text{ ккал/моль}$ . Более низкое значение, полученное этими авторами, объясняется тем, что в своих расчетах они не учитывали диссоциации окиси стронция.

<sup>2</sup> Портер, Чупка и Инграм [3305] нашли для теплоты сублимации значение  $\Delta H_{s_{298,15}} = 155,1 \text{ ккал/моль}$ . Разность между этим и вычисленным авторами Справочника значениями в первую очередь объясняется различными основными электронными состояниями молекулы SrO, принятыми при вычислении термодинамических функций SrO (газ).

ккал/моль и  $D_0(\text{SrO}) = 110,8$  ккал/моль. Расхождение между этими значениями намного превышает обычные погрешности упомянутых выше методов. Бруэр и Серси [95] указывали, что причиной расхождения могут явиться восстановительные условия в эффузионной ячейке<sup>1</sup> или низкий коэффициент испарения окиси стронция. Однако Мур и др. [1294] показали, что в их работе восстановления окиси стронция не происходило. Так же трудно предполагать, что при испарении окиси стронция из эффузионного сосуда, изготовленного из окиси алюминия [3305], восстановительные условия могли играть существенную роль (см. раздел по BaO и работу [2170]). Объяснить полученное расхождение низким коэффициентом испарения окиси стронция не представляется возможным, так как большие давления были получены в исследованиях, проведенных методом испарения с поверхности [1116, 2944].

Можно предполагать, что причина резкого отличия результатов масс-спектрометрических измерений от результатов измерения обычными методами заключается в том, что авторы масс-спектрометрических измерений [3305] не учли диссоциации окиси стронция при ионизации. Действительно, при исследовании окиси бария [3213, 2170] было установлено, что примерно половина ионов  $\text{BaO}^+$  диссоциирует при ионизации. Поскольку устойчивость молекулы SrO значительно ниже, чем BaO, то можно ожидать, что и ион  $\text{SrO}^+$  будет менее стабильным по сравнению с ионом  $\text{BaO}^+$ . В таком случае диссоциация  $\text{SrO}^+$  должна происходить в более сильной степени, чем диссоциация  $\text{BaO}^+$ , и вычисленное на основе ионного тока  $\text{SrO}^+$  значение теплоты сублимации SrO окажется сильно завышенным.

Значение энергии диссоциации окиси стронция может быть найдено в результате исследования равновесий в пламенах. Подробное описание деталей эксперимента и методов расчета энергии диссоциации приведены в работе [122]. Измерения, выполненные Хульдтом и Лагерквистом в ацетилено-воздушном пламени при температурах 2430° К [2148, 2149] и 2240—2430° К [2150], позволили вычислить значения энергии диссоциации окиси стронция, равные 111,0 и 111,7 ккал/моль<sup>2</sup> соответственно.

В работах Вейц и Гурвича [122, 125, 121] были использованы пламена ацетилена с кислородом и воздухом, водорода с кислородом и окиси углерода с кислородом (2370—3210° К). Полученные в этих пламенах значения энергии диссоциации окиси стронция: 111,0, 111,0 и 111,8 ккал/моль (погрешность  $\pm 4$  ккал/моль) полностью совпадают с найденными Хульдтом и Лагерквистом. Пересчет этих значений с учетом недавно уточненного значения вероятности перехода Sr [327] приводит к  $D_0(\text{SrO}) = 113,2 \pm 4$  ккал/моль. Найденное таким образом значение энергии диссоциации совпадает в пределах ошибок с результатами исследований давления паров над окисью стронция.

В Справочнике принимается значение энергии диссоциации окиси стронция

$$D_0(\text{SrO}) = 112 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

среднее между значением, полученным на основании измерения давления паров окиси стронция и полученным при исследовании равновесия диссоциации в пламенах. Этому значению соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{SrO, газ}) = -13,813 \pm 2,1 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_s_0(\text{SrO, крист.}) = 126,740 \pm 2,9 \text{ ккал/моль}.$$

Стандартным состоянием бария является **Ba (крист.)**.

**Ba (газ).** Давление насыщенных паров бария измерялось методом определения температуры кипения Рурфом и Хартманном [3554] (1203—1403° К) и Хартманном и Шнейдером [1967] (1333—1411° К) и эффузионным методом Рудбергом и Лемпертом [3548] (798—1023° К)

<sup>1</sup> При масс-спектрометрической регистрации количества окиси стронция в парах восстановительные условия приведут к получению завышенных значений теплоты сублимации. Если количество окиси стронция в парах определяется весовым, потенциометрическим или радиоактивным методом, то восстановительные условия приведут к снижению вычисляемых теплот сублимации.

<sup>2</sup> При вычислении  $D_0(\text{SrO})$  Хульдт и Лагерквист [2150] принимали, что основным электронным состоянием молекулы SrO (так же как и CaO) является состояние  $^3\Sigma$ . В настоящем Справочнике принято, что основным состоянием этой молекулы является состояние  $^1\Sigma$  (см. § 107). В соответствии с этим в тексте приведены значения  $D_0(\text{SrO})$ , пересчитанные для основного состояния  $^1\Sigma$ .

и Зайцевой [1946] (914—996° К). Расчет теплоты сублимации бария по этим данным приводит к значениям  $38,8 \pm 2,4$ ,  $42,9 \pm 0,2$ ,  $46,9 \pm 0,4$  и  $46,7 \pm 0,96$  ккал/г-атом соответственно. Данные Руффа и Хартманна [3554], как отмечалось выше (см. стр. 848), ошибочны. Причины существенного расхождения между данными Хартманна и Шнейдера [1967] и результатами эффузионных измерений [3548, 1946] остаются неясными.

Более надежны, по-видимому, результаты эффузионных измерений. Они хорошо согласуются между собой. В Справочнике принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{Ba, крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(\text{Ba, газ}) = 46,8 \pm 2 \text{ ккал/г-атом},$$

вычисленное на основании эффузионных измерений [3548, 1946].

**Ba<sup>+</sup>(газ).** Значение потенциала ионизации атома бария, равное  $42\,032,4 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(\text{Ba}) = 120,182 \text{ ккал/г-атом},$$

принято по Мур [2941]; его погрешность составляет около 1 ккал/г-атом. Принятому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Ba}^+, \text{газ}) = 166,982 \pm 2 \text{ ккал/г-атом}.$$

**BaO (крист.).** Значение теплоты образования окиси бария было вычислено Быховским и Россини [813] на основании литературных данных по теплотам растворения окиси бария в воде и соляной кислоте и металлического бария в соляной кислоте. Рекомендованное Быховским и Россини [813] значение  $\Delta H^{\circ}f_{291} = -133 \text{ ккал/моль}$  было позже пересчитано Россини и др. [3508] к стандартной температуре 25° С. В Справочнике принимается значение теплоты образования кристаллической окиси бария

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{BaO, крист.}) = -133,4 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

рекомендованное Россини и др. [3508].

Термохимический цикл, включающий теплоту образования хлористого бария, равную  $-219,3 \text{ ккал/моль}$  (определена Симонсенем [3720] прямым сжиганием металлического бария в хлоре), приводит к значению теплоты образования окиси бария около  $-147 \text{ ккал/моль}$ . Это значение менее точно по сравнению с принятым в Справочнике в первую очередь вследствие низкой точности найденного Симонсенем [3720] значения теплоты сгорания бария в хлоре (результаты отдельных измерений Симонсена лежат в интервале от  $-214$  до  $-223 \text{ ккал/моль}$ ). Сопоставление найденных Симонсенем теплот образования  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{SrCl}_2$  с результатами измерений других авторов показывает, что в измерениях Симонсена, по-видимому, имеется систематическая ошибка.

**BaO (газ).** Окись бария является единственным окислом щелочноземельных металлов, который испаряется в виде молекул BaO практически без диссоциации. Этот вывод был получен в многочисленных работах, выполненных масс-спектрометрическим методом (библиография приводится в работах [466, 2170 и 3213]). Результаты масс-спектрометрических работ подтверждаются термодинамическими расчетами: парциальные давления атомарного бария над окисью бария, вычисленные на основании термодинамических данных, оказались на три-четыре порядка меньше парциальных давлений окиси бария, найденных в экспериментальных исследованиях.

Первое исследование давления паров окиси бария было выполнено Томсоном и Армстронгом [3978] методом протока. Работа имела ряд недостатков; полученные в ней давления оказались сильно завышенными. Инграм, Чупка и Портер [2170] высказали предположение о возможности образования  $\text{Ba}_2\text{O}_3(\text{газ})$  в условиях опытов Томсона и Армстронга.

Скорость испарения окиси бария с металлической ленты, покрытой окисью бария, измерялась Классеном и Венемансом [1116] (1223—1475° К) и Германом [2008] (1200—1555° К). Расчет теплоты сублимации BaO при 0° К по данным, полученным этими авторами, приводит к величинам  $102,8 \pm 0,5$  и  $102,5 \pm 2 \text{ ккал/моль}$  и соответствующим значениям  $D_0(\text{BaO})$ , равным  $136,1 \pm 3$  и  $136,4 \pm 3,5 \text{ ккал/моль}$ . Возможно, что при измерении температуры в этих

работах были допущены некоторые ошибки (см. [842]), вызываемые низкой теплопроводностью окиси бария и неопределенностью коэффициента испускания поверхности, покрытой окисью бария.

Блеветт, Либхавский и Хеннелли [842] исследовали давление паров окиси бария эффузионным методом. Полученные ими давления хорошо совпали с давлениями, измеренными Классеном и Венемансом [1116] в том же интервале температуры методом испарения с поверхности, что свидетельствует о том, что коэффициент испарения окиси бария близок к единице.

Применив специальную конструкцию эффузионной камеры, авторы работы [842] значительно расширили интервал температуры и провели измерения в области 1526—1731° К. Найденные в этой серии опытов давления окиси бария оказались в прекрасном соответствии с полученными при более низких температурах и могут быть выражены общим уравнением  $\lg p \text{ (атм)} = -\frac{19\,400}{T} + 5,75$  (1200—1800° К). Расчет теплоты сублимации окиси бария по экспериментальным данным, полученным Блеветтом, Либхавским и Хеннели [842], привел к значению  $\Delta H_{s_0} = 100,7 \pm 0,6$  ккал/моль или  $D_0(\text{BaO}) = 138,2 \pm 3$  ккал/моль.

Из исследований давления паров окиси бария, выполненных масс-спектрометрическим методом, наиболее важными являются работы Пельховича [3213], Инграма, Чупки и Портера [2170] и Шукарева и Семенова [466]. Пельхович [3213] измерил ионный ток  $\text{BaO}^+$ , возникающий при ионизации продуктов испарения окиси бария с поверхности металлической ленты (платина, никель, тантал). Было обнаружено, что в условиях опытов (температуры 1150—1400° К) тантал окисляется окисью бария. Платина и никель в таких условиях в реакцию с окисью бария не вступали. Пельхович измерил зависимость ионного тока от температуры и нашел, что при испарении с платины зависимость логарифма ионного тока от температуры может быть выражена двумя прямыми с наклоном, соответствующим теплотам сублимации 114,4 ккал/моль (1150—1250° К) и 94,3 ккал/моль (1260—1400° К). Измерения электропроводности окиси бария, проведенные Пельховичем [3213], также показали наличие точки перегиба при 1260° К. Наличие точки перегиба около 1260° К — пока не объясненный факт. Фазовый переход в этой области с теплотой около 20 ккал/моль невозможен, так как температура плавления окиси бария (2196° К) гораздо выше.

Нужно отметить, что при испарении окиси бария с никеля точка перегиба не наблюдалась. Помимо ионов  $\text{BaO}^+$ , Пельхович [3213] обнаружил значительные количества ионов  $\text{Ba}^+$ . При энергии ионизирующих электронов от 30 до 80 эв отношение ионных токов  $\text{Ba}^+$  и  $\text{BaO}^+$  было примерно равно единице. Однако при более низких энергиях ионизирующих электронов это отношение быстро падало, что указывает на образование ионов  $\text{Ba}^+$  вследствие диссоциации части молекул  $\text{BaO}$  при ионизации.

Шукарев и Семенов [466], так же как и Пельхович [3213], исследовали скорость испарения окиси бария с платиновой ленты, однако ионизация паров производилась не электронами, а на поверхности раскаленной вольфрамовой ленты. Авторы работы [466] нашли зависимость давления паров окиси бария от температуры  $\lg P \text{ (атм)} = -\frac{19\,400}{T} + 5,81$  и по этой зависимости вычислили значение теплоты сублимации окиси бария  $\Delta H_{s_{1323}} = 89$  ккал/моль (или  $\Delta H_{s_0} = 94$  ккал/моль). Более надежное значение  $\Delta H_{s_0} = 102 \pm 1$  ккал/моль (и соответствующее ему значение  $D_0(\text{BaO}) = 137$  ккал/моль) может быть вычислено на основании приведенного выше уравнения при помощи значений термодинамических функций окиси бария в газообразном и конденсированном состояниях, принятых в настоящем Справочнике.

Детальное исследование состава и давления паров окиси бария масс-спектрометрическим методом было выполнено Инграмом, Чупкой и Портером [2170]. В отличие от предыдущих масс-спектрометрических работ авторы работы [2170] использовали эффузионную ячейку из окиси алюминия, что позволяло провести исследование в более равновесных условиях. По зависимости ионного тока от температуры авторы работы [2170] нашли значение теплоты сублимации окиси бария  $\Delta H_{s_{1700}} = 102 \pm 8$  ккал/моль (или  $\Delta H_{s_0} = 109$  ккал/моль). Проведенная в работе [2170] тарировка аппаратуры методом испарения известного количества серебра позволила вычислить абсолютные значения давлений паров окиси бария при четы-

рех температурах от 1530 до 1758° К. Этим значениям соответствует теплота сублимации окиси бария  $\Delta H_{s_0} = 104$  ккал/моль и  $D_0(\text{BaO}) = 135$  ккал/моль. Авторы работы [2170] полагают, что погрешность этого значения составляет  $\pm 4$  ккал/моль. В парах окиси бария авторами работы [2170], помимо молекул BaO, были отмечены молекулы Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (теплота испарения  $\Delta H_{s_{1700}} = 105 \pm 10$  ккал/моль), Ba<sub>2</sub>O (теплота диссоциации на газообразные окись бария и барий  $\Delta H_{1700} = 93 \pm 17$  ккал/моль) и Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Инграм, Чупка и Портер [2170], так же как и Пельхович [3213], обнаружили в парах окиси бария значительные количества ионов Ba<sup>+</sup>. Интенсивность ионного тока Ba<sup>+</sup> изменялась не только в зависимости от температуры, но и от времени. Авторы работы [2170] полагают, что одна часть ионов Ba<sup>+</sup> образовывалась за счет диссоциации BaO при ионизации, а другая — за счет восстановления окиси бария примесями. Восстановительная среда не должна была существенно повлиять на измеряемое давление окиси бария, так как испарение производилось из эффузионного сосуда с небольшим отверстием и равновесие между газообразной и твердой окисью бария не должно было нарушаться. Однако диссоциация окиси бария при ионизации могла заметно снизить вычисленные авторами [2170] значения парциальных давлений окиси бария. Имеющиеся в работах [2170, 3213] экспериментальные данные позволяют предполагать, что при ионизации примерно половина молекул BaO диссоциирует. Внесение соответствующей поправки приводит к значению теплоты сублимации окиси бария  $\Delta H_{s_0} = 102$  ккал/моль.

Таким образом, результаты измерений давления паров окиси бария методом испарения с поверхности [1116, 2008], методом эффузии [842] и масс-спектрометрическим методом [466, 2170] находятся в достаточно хорошем соответствии. Наиболее надежны, по-видимому, результаты измерений эффузионным методом [842].

Энергия диссоциации окиси бария может быть вычислена по результатам исследования равновесия диссоциации BaO в пламенах (описание методики и расчетов дано в работе [122]). Хульдт и Лагерквист [2148, 2149, 2150] проводили исследования в ацетилено-воздушных пламенах (2240—2430° К) и получили для  $D_0(\text{BaO})$  значения 126,8 и 128 ккал/моль. Пересчет данных работы [2150], основанный на значениях термодинамических функций окиси бария, принятых в настоящем Справочнике (см. также [126]), привел к величине  $D_0(\text{BaO}) = 130,5$  ккал/моль. В аналогичной работе, выполненной Джеймсом [2210], было получено 134,5 ккал/моль<sup>1</sup>.

В работах Вейц и Гурвича [122, 125, 121] исследование проводилось в пламенах ацетилена с воздухом и кислородом и в кислородно-водородных пламенах (2450—3210° К). Значение энергии диссоциации BaO, полученное при исследованиях в пламенах, зависит от значения вероятности перехода, соответствующего линии бария  $\lambda$  5536Å. На основании вероятности перехода, найденной в работе Островского и др. [327], и результатов измерений, проведенных в работах [122, 125, 121], было вычислено  $D_0(\text{BaO}) = 137 \pm 4$  ккал/моль. Пересчет данных Хульдта и Лагерквиста [2150] с учетом нового значения вероятности перехода приводит к значению 129 ккал/моль.

Нужно отметить, что поскольку испарение окиси бария происходит в виде молекул BaO без заметного разложения или ассоциации, то результаты измерений, выполненных методом Кнудсена и методом испарения с поверхности, заслуживают особого доверия. С результатами этих измерений прекрасно согласуется значение  $D_0(\text{BaO}) = 137$  ккал/моль, найденное в работе [122], при спектроскопическом исследовании равновесия диссоциации BaO в пламенах.

В Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{BaO}) = 137 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствует

$$\Delta H^{\circ} f_0(\text{BaO, газ}) = -31,213 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s_0}(\text{BaO, крист.}) = 101,89 \pm 3,5 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> Диссертационная работа Джеймса [2210] известна по реферату в Chem. Abstr.

Таблица 260

Принятые значения (в кал/моль) термодимических величин кальция, стронция, бария и их окислов

| Вещество        | Состояние | $D_0, I$ или<br>$\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-----------------|-----------|----------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ca              | Крист.    | 42 100 <sup>a</sup>              | 0                    | 0                           | 0                           | 1346                           | 1377                           |
| Ca              | Газ       | —                                | 42 100               | 42 210                      | 42 204                      | 1456                           | 1481                           |
| Ca <sup>+</sup> | »         | 140 975 <sup>b</sup>             | 183 075              | 184 641                     | 184 660                     | 1456                           | 1481                           |
| CaO             | Крист.    | 137 133 <sup>a</sup>             | —151 046             | —151 793                    | —151 790                    | 1619                           | 1670                           |
| CaO             | Газ       | 115 000                          | — 13 913             | — 14 178                    | — 14 188                    | 2101                           | 2140                           |
| Sr              | Крист.    | 39 200 <sup>a</sup>              | 0                    | 0                           | 0                           | 1518                           | 1550                           |
| Sr              | Газ       | —                                | 39 200               | 39 138                      | 39 131                      | 1456                           | 1481                           |
| Sr <sup>+</sup> | »         | 131 313 <sup>b</sup>             | 170 513              | 171 907                     | 171 925                     | 1456                           | 1481                           |
| SrO             | Крист.    | 126 740 <sup>a</sup>             | —140 553             | —141 104                    | —141 100                    | 1987                           | 2040                           |
| SrO             | Газ       | 112 000                          | — 13 813             | — 14 230                    | — 14 240                    | 2121                           | 2161                           |
| Ba              | Крист.    | 46 800 <sup>a</sup>              | 0                    | 0                           | 0                           | 1606                           | 1640                           |
| Ba              | Газ       | —                                | 46 800               | 46 650                      | 46 641                      | 1456                           | 1481                           |
| Ba <sup>+</sup> | »         | 120 182 <sup>b</sup>             | 166 982              | 168 288                     | 168 304                     | 1456                           | 1481                           |
| BaO             | Крист.    | 101 890 <sup>a</sup>             | —133 103             | —133 403                    | —133 400                    | 2326                           | 2380                           |
| BaO             | Газ       | 137 000                          | — 31 213             | — 31 724                    | — 31 737                    | 2115                           | 2154                           |

<sup>a</sup> Приведены значения теплоты сублимации при 0° К.<sup>b</sup> Приведены значения потенциалов ионизации соответствующих нейтральных атомов.

## ЛИТИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

(Li, Li<sup>+</sup>, Li<sub>2</sub>, LiO, Li<sub>2</sub>O, LiH, LiOH, LiF, LiCl)

В настоящей главе рассмотрены литий и его соединения с кислородом, водородом, фтором и хлором. Помимо рассмотренных в Справочнике двух газообразных соединений лития с кислородом: LiO и Li<sub>2</sub>O, по-видимому, нет других достаточно стабильных соединений этого класса [758]. В конденсированном состоянии, помимо Li<sub>2</sub>O, известна также перекись лития Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Однако это соединение весьма непрочное, и давление кислорода над ним достигает атмосферного уже при 185° С. В Справочнике рассматриваются термодинамические свойства гидрида лития — единственного соединения лития с водородом, а также гидроокиси лития (LiOH) — важнейшего соединения лития в системе литий — кислород — водород.

Из соединений лития с фтором и хлором в Справочник включены LiF и LiCl. Термодинамические свойства полимерных соединений типа Li<sub>n</sub>F<sub>n</sub> и Li<sub>n</sub>Cl<sub>n</sub> в Справочнике не рассматриваются. Поскольку в определенных условиях эти молекулы могут быть основными компонентами паров фтористого и хлористого лития, приведенные данные не позволяют рассчитывать давление и состав насыщенных паров этих веществ при температурах порядка 1000° К и ниже.

## § 111. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Li. Атом лития в основном состоянии <sup>2</sup>S имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2s. Граница серии 1s<sup>2</sup>nl расположена на 43 487,19 см<sup>-1</sup> выше нижнего состояния <sup>2</sup>S. Как у всех водородоподобных атомов, состояния 1s<sup>2</sup>nl атома лития состоят из дублетных термов со значениями  $L = l$ . Термы, связанные с возбуждением одного из 1s-электронов, имеют энергии возбуждения свыше 500 000 см<sup>-1</sup> и поэтому не рассматриваются в настоящем Справочнике.

В табл. 261 приведены уровни энергии атома лития, соответствующие электронной конфигурации 1s<sup>2</sup>nl и значениям  $n \leq 11$ . Энергии возбуждения этих уровней приняты на основании величин, рекомендуемых Мур [2941]. Как и в других случаях, состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией.

В сводке Мур [2941] приводятся данные только для небольшой части состояний атома лития, главным образом для S-, P- и D- термов ( $n \leq 11$ ), поскольку переходы в остальные состояния этого атома до настоящего времени экспериментально не наблюдались. Для всех неизученных состояний Li была выполнена оценка энергий возбуждения в соответствии с приближенной методикой, изложенной в § 2 (см. стр.38), и на основании некоторых закономерностей, наблюдающихся в расположении электронных уровней атома лития. Так, энергия всех неизвестных уровней с  $L \geq 3$  (для данного  $n$ ) принималась равной энергии возбуждения <sup>2</sup>D-состояния, соответствующего тому же значению главного квантового числа. Единственное исключение из этого правила было сделано для состояния ...5g<sup>2</sup>G, энергия которого была принята равной энергии возбуждения состояния ... 5f<sup>2</sup>F.

Величина максимальной ошибки в оцененных значениях энергий возбуждения этих состояний может быть определена, если принять, что для данного значения главного квантового числа  $n$  разность энергии термов со значениями квантового числа орбитального момента  $L$  и  $L+1$  равна разности энергии термов  $L-1$  и  $L$  (в действительности с увеличением

Уровни энергии атома лития

| Номер уровня | Состояние                |                                 | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация | терм                            |                    |                    |
| 0            | $1s^2s$                  | $^2S$                           | 2                  | 0                  |
| 1            | $1s^2p$                  | $^2P$                           | 6                  | 14903,89           |
| 2            | $1s^23s$                 | $^2S$                           | 2                  | 27206,12           |
| 3            | $1s^23p$                 | $^2P$                           | 6                  | 30925,4            |
| 4            | $1s^23d$                 | $^2D$                           | 10                 | 31283,1            |
| 5            | $1s^24s$                 | $^2S$                           | 2                  | 35012,1            |
| 6            | $1s^24p, 4d, 4f$         | $^2P, ^2D, ^2F$                 | 30                 | 36595,8            |
| 7            | $1s^25s$                 | $^2S$                           | 2                  | 38299,5            |
| 8            | $1s^25p, 5d, 5f, 5g$     | $^2P, ^2D, ^2F, ^2G^*$          | 48                 | 39083,5            |
| 9            | $1s^26s$                 | $^2S$                           | 2                  | 39987,6            |
| 10           | $1s^26p, 6d - 6h$        | $^2P, ^2D, ^2F^*, ^2G^*, ^2H^*$ | 70                 | 40433              |
| 11           | $1s^27s - 7i$            | $^2S, ^2P, ^2D, ^2F^* - ^2I^*$  | 98                 | 41240              |
| 12           | $1s^28s - 8k$            | $^2S, ^2P, ^2D, ^2F^* - ^2K^*$  | 128                | 41770              |
| 13           | $1s^29s - 9l$            | $^2S, ^2P, ^2D, ^2F^* - ^2L^*$  | 162                | 42130              |
| 14           | $1s^210s - 10m$          | $^2S, ^2P, ^2D, ^2F^* - ^2M^*$  | 200                | 42380              |
| 15           | $1s^211s - 11n$          | $^2S, ^2P, ^2D, ^2F^* - ^2N^*$  | 242                | 42580              |

\* Состояния экспериментально не наблюдались.

$L$  термы быстро сходятся). Найденные таким образом погрешности энергии уровней с  $n = 6$  и  $L \geq 3$  не превышают  $140 \text{ см}^{-1}$ . Для термов с  $n = 7, 8$  и  $9$  соответствующие величины равны  $120, 100$  и  $78 \text{ см}^{-1}$ .

$Li^+$ . Положительный ион атома лития  $Li^+$  имеет конфигурацию электронной оболочки  $1s^2$ , аналогичную конфигурации электронной оболочки атома гелия. Этой конфигурации соответствует состояние  $^1S$ , являющееся основным состоянием иона  $Li^+$ . Возбужденные электронные состояния иона имеют энергии свыше  $470\,000 \text{ см}^{-1}$  и не рассматриваются в настоящем Справочнике.

$Li_2$ . До настоящего времени в спектре молекулы  $Li_2$  изучены три системы полос:  $A^1\Sigma - X^1\Sigma, B^1\Pi - X^1\Sigma$  и  $C^1\Sigma - X^1\Sigma$ , полученные в поглощении при нагревании паров лития в печи до температур  $600-1000^\circ \text{ К}$ .

Система полос  $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ , расположенная в красной области спектра, была впервые исследована Вурмом [4348], который получил 11 полос этой системы, соответствующих значениям  $v'' \leq 3$  и  $v' \leq 5$ , вывел уравнение для их кантов и выполнил анализ вращательной структуры шести полос. Позже эта система была вновь изучена Алми и Эрвином [524], которые сфотографировали спектр  $Li_2$  на приборе с дисперсией  $1,3 \text{ \AA/мм}$ . Авторы работы [524] выполнили анализ вращательной структуры 10 полос молекулы  $Li_2^7$  и 10 полос молекулы  $Li^6Li^7$ , определили вращательные постоянные обеих молекул и колебательные постоянные, описывающие волновые числа начал полос.

Система полос  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ , лежащая в сине-зеленой области спектра, впервые была исследована Вурмом, который получил уравнение для кантов полос [4346] и выполнил анализ вращательной структуры полос  $0-0$  и  $1-0$  [4347]. Позже эта система была изучена на приборах с большой разрешающей силой Харви и Дженкинсом [1970] и Мак-Келларом [2712]. Авторы обеих работ выполнили анализ вращательной структуры ряда полос и определили значения вращательных постоянных, причем Мак-Келларом соответствующие данные были получены для молекул  $Li_2^7$  и  $Li^6Li^7$ . Харви и Дженкинс [1970] и Мак-Келлар [2712] вывели уравнения для кантов полос системы  $B^1\Pi - X^1\Sigma$ , удовлетворительно описывающие волновые числа

кантов полос с низкими значениями  $v''$  и  $v'$ . Более детальный анализ колебательной структуры системы  $V^1\Pi - X^1\Sigma$  был проведен Лумисом и Нусбаумом [2647], которые исследовали спектр магнитного вращения и получили свыше 80 полос, соответствующих значениям  $v'' \leq 15$  и  $v' \leq 13$ . Авторы работы [2647] показали, что уравнения для кантов полос этой системы, предложенные ранее, неудовлетворительно описывают канты полос с большими значениями  $v'$ . Лумис и Нусбаум предложили новое уравнение для кантов полос, причем отметили, что полосы со значениями  $v' \leq 11$  и  $v' > 11$  не удается описать уравнением с одинаковыми постоянными.

Ультрафиолетовые системы полос  $Li_2$  исследовались в работе Синха [3749] и Ванса и Хафмана [4054]. В работе [3749] был выполнен анализ колебательной структуры одной системы, приписанной переходу  $C^1\Sigma - X^1\Sigma$ . Анализ спектра  $Li_2$  в этой области был повторен в опубликованной в 1961 г. работе Барроу, Трависа и Райта [662a]. В этой работе были исследованы две системы полос и в результате анализа их вращательной структуры показано, что они принадлежат системам  $C^1\Pi - X^1\Sigma$  и  $D^1\Pi - X^1\Sigma$ .

Колебательные постоянные  $Li_2$  в состоянии  $X^1\Sigma$  определялись рядом авторов, однако все они, за исключением вычисленных Алми и Эруином [524], были получены для кантов полос. В справочнике [649] рекомендуются значения постоянных, найденные в работе Алми и Эруина [524], а в монографии Герцберга [2020] — значения, несколько отличающиеся от полученных в оригинальных работах и, по-видимому, вычисленные самим Герцбергом по рассмотренным выше данным. Однако все постоянные, известные в литературе<sup>1</sup>, по-видимому, плохо описывают энергию высоких колебательных уровней этого состояния, в особенности вблизи его диссоциационного предела. Так, уровни, вычисленные по постоянным, предложенным Герцбергом [2020], сходятся в области  $11\,880\text{ см}^{-1}$ , т. е. почти на  $3000\text{ см}^{-1}$  выше диссоциационного предела состояния  $X^1\Sigma$  молекулы  $Li_2$  (см. стр. 880), а по постоянным, найденным Лумисом и Нусбаумом, — в области  $9900\text{ см}^{-1}$ .

Энергия наиболее высоких колебательных уровней, переходы с которых наблюдались в работе Лумиса и Нусбаума, лучше всего описывается кубическим уравнением с постоянными, найденными этими авторами в работе [2647]. Для того чтобы это уравнение было справедливо вблизи диссоциационного предела, в него был введен четвертый член, коэффициент которого найден из уравнений, приведенных на стр. 44. Полученные таким образом постоянные приведены в табл. 262. Вращательные постоянные  $Li_2$  в состоянии  $X^1\Sigma$  определялись Харви и Дженкинсом [1970], Мак-Келларом [2712] и Алми и Эруином [524]. Кроме того, в работах Вурма [4347, 4348] были найдены приближенные значения  $B_0$  и  $D_0$ . Наиболее точные значения  $B_e$  и  $\alpha$  были получены Алми и Эруином. Поскольку в работе [524] для анализа вращательной структуры полос принималось значение  $D_0$ , найденное Мак-Келларом [2712]<sup>2</sup>, в справочнике [649] рекомендуются значения  $B_e$  и  $\alpha$ , найденные Алми и Эруином, и значения  $D_e$ ,  $\beta$  и  $H$ , предложенные Мак-Келларом. Эти же значения постоянных приняты в настоящем Справочнике. Герцберг [2020] рекомендует близкие значения вращательных постоянных.

Постоянные  $Li_2$  в состоянии  $A^2\Sigma_u^+$  определялись в работах Вурма [4348] и Алми и Эруина [524]. Благодаря использованию прибора с большей дисперсией, анализу ряда полос и определению колебательных постоянных по началам полос постоянные, найденные Алми и Эруином [524], существенно точнее и рекомендуются в справочнике [649]. Герцберг [2020], ссылаясь на работу Алми и Эруина, а также оставшуюся нам неизвестной статью Мак-Келлара и Дженкинса [2717], приводит значения постоянных, практически совпадающие с предложенными Алми и Эруином. В настоящем Справочнике принимаются постоянные, рекомендуемые Герцбергом.

<sup>1</sup> Ниже приводятся колебательные постоянные  $Li_2$  в состоянии  $X^1\Sigma$  по данным разных авторов:

|                | [4348] | [1970] | [2647] | [2712]  | [524]   | [2020]  |
|----------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| $\omega_e$     | 350,3  | 349,9  | 351,60 | 351,374 | 531,398 | 351,435 |
| $\omega_e x_e$ | 2,4    | 2,5    | 2,590  | 2,5     | 2,583   | 2,592   |
| $\omega_e y_e$ | —      | —      | 0,0097 | —       | —0,0063 | —0,0058 |

<sup>2</sup> В работе [524] анализ вращательной структуры проводился по 10—12 первым линиям каждой ветви.

Принятые значения молекулярных постоянных соединений лития

| Молекула                     | Состояние                                  | $T_e$                 | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$       | $B_e$              | $\alpha \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^6$    | $r_e$             |
|------------------------------|--|-----------------------|------------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
|                              |  | см <sup>-1</sup>      |                  |                      |                    |                     |                     |                   |
| Li <sub>2</sub> <sup>7</sup> | X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> | 0                     | 351,593          | 2,586 <sup>а</sup>   | 0,67293            | 0,719               | 9,84 <sup>б</sup>   | 2,672             |
|                              | A <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> | 14068,36              | 255,456          | 1,574 <sup>в</sup>   | 0,49749            | 0,541               | 7,52 <sup>г</sup>   | 3,107             |
|                              | B <sup>1</sup> Π <sub>u</sub>              | 20439,40 <sup>д</sup> | 269,69           | 2,744 <sup>е</sup>   | 0,5577             | 0,888               | 9,41 <sup>ж</sup>   | 2,936             |
|                              | C <sup>1</sup> Π <sub>u</sub>              | 30549                 | 237,9            | 3,33                 | 0,50756            | 0,964               | —                   | —                 |
|                              | D <sup>1</sup> Π <sub>u</sub>              | 34140                 | 205              | —                    | 0,465              | —                   | —                   | —                 |
| Li <sup>7</sup> H            | X <sup>1</sup> Σ                           | 0                     | 1405,65          | 23,20 <sup>з</sup>   | 7,5131             | 21,32 <sup>и</sup>  | 854 <sup>к</sup>    | 1,543             |
|                              | A <sup>1</sup> Σ                           | 26516,2               | 234,413          | -28,947 <sup>л</sup> | 2,8186             | -7,831              | —                   | 2,518             |
|                              | B <sup>1</sup> Π                           | 34912                 | 215,5            | 42,4                 | 3,383              | 98,6 <sup>м</sup>   | 2,6·10 <sup>3</sup> | 2,378             |
| LiO                          | X <sup>2</sup> Σ                           | 0                     | 800 <sup>н</sup> | —                    | 1,075 <sup>н</sup> | —                   | —                   | 1,80 <sup>н</sup> |
| LiF                          | X <sup>1</sup> Σ                           | 0                     | 891              | 4                    | 1,364              | 1,64                | 12 <sup>г</sup>     | 1,555             |
| LiCl                         | X <sup>1</sup> Σ                           | 0                     | 662              | 2,2                  | 0,711 <sup>н</sup> | 0,35                | 3,3 <sup>г</sup>    | 2,02              |

<sup>а</sup>  $\omega_e y_e = -0,00939$ ,  $\omega_e z_e = 0,000155$  см<sup>-1</sup>.

<sup>б</sup>  $\beta = 3,86 \cdot 10^{-8}$ ,  $H_v = 2,0 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>в</sup>  $\omega_e y_e = 0,0018$  см<sup>-1</sup>.

<sup>г</sup> Вычислено по соотношению (I.36).

<sup>д</sup> Для  $v' > 11$  авторы работы [2647] рекомендуют:  $T_e = 20440,10$ ,  $\omega_e = 268,09$ ,  $\omega_e x_e = 2,341$  и  $\omega_e y_e = -0,0879$  см<sup>-1</sup>.

<sup>е</sup>  $\omega_e y_e = -0,0637$  см<sup>-1</sup>.

<sup>ж</sup>  $\beta = +7,68 \cdot 10^{-8}$ ,  $H = 2,05 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>з</sup>  $\omega_e y_e = 0,163$  см<sup>-1</sup>.

<sup>и</sup>  $\alpha_2 = 0,00075$  см<sup>-1</sup>.

<sup>к</sup>  $\beta = +0,16 \cdot 10^{-4}$ ,  $H = 0,114 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>.

<sup>л</sup>  $\omega_e y_e = -4,1849$  см<sup>-1</sup>.

<sup>м</sup>  $\alpha_2 = 0,045$  см<sup>-1</sup>.

<sup>н</sup> Оценка.

Колебательные постоянные Li<sub>2</sub> в состоянии B<sup>1</sup>Π определялись Вурмом [4348], Харви и Дженкинсом [1970], Мак-Келларом [2712] и Лумисом и Нусбаумом [2647]. Все они были получены для кантов полос и близки между собой. Поскольку в работе Лумиса и Нусбаума [2647] был впервые получен ряд новых полос, предложенные ими постоянные лучше описывают энергию высоких колебательных уровней, хотя, как отмечают авторы работы [2647], энергия уровней состояния B<sup>1</sup>Π с низкими ( $v \leq 11$ ) и высокими ( $v > 11$ ) значениями колебательного квантового числа не может быть описана одним уравнением. Наиболее точные значения вращательных постоянных Li<sub>2</sub> в состоянии B<sup>1</sup>Π были найдены в работе Мак-Келлара [2712]. Эти значения рекомендуются в справочнике [649] и принимаются в настоящем Справочнике. Герцберг [2020] рекомендует близкие величины по данным Харви и Дженкинса [1970].

Молекулярные постоянные Li<sub>2</sub> в состояниях C<sup>1</sup>Π и D<sup>1</sup>Π приведенные в табл. 262, приняты по работе Барроу с сотрудниками [662a]. В книге Герцберга [2020] и справочнике [649] для C-состояния Li<sub>2</sub> приняты ошибочные значения колебательных постоянных, полученные Сингом [3749].

LiH. Спектры молекулы LiH исследовали Накамура [3019], Крауфорд и Йёргенсен [1214, 1215, 1216], Клемперер [2439] и Веласко [4076]. В работах [1214, 1215, 1216] был получен спектр поглощения гидрида и дейтерида лития в видимой области и ближнем ультрафиолете, соответствующий переходу A<sup>1</sup>Σ ← X<sup>1</sup>Σ. Детальный анализ 26 полос этой системы, снятых на приборе с дисперсией 1 Å/мм при нагревании металлического лития в атмосфере водорода,

был выполнен Крауфордом и Йёргенсеном [1215]. Найденные этими авторами значения постоянных LiH в состояниях  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Sigma$  приведены в табл. 262<sup>1</sup>. Эти же значения постоянных принимаются в монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649].

Поскольку спектр гидрида лития был получен в поглощении, наблюдавшиеся полосы соответствовали переходам с нескольких нижних колебательных уровней основного состояния LiH ( $v'' = 0, 1, 2$  и  $3$ ). Поэтому найденные Крауфордом и Йёргенсеном [1215] значения колебательных постоянных не могут описывать энергию колебательных уровней этого состояния с достаточной точностью. Следует отметить, что, хотя Крауфорд и Йёргенсен определили три постоянных в уравнении для  $G_0''(v)$ , уровни энергии, вычисленные по уравнению с тремя постоянными, не сходятся к какому-либо пределу. В то же время уровни энергии, вычисленные без учета постоянной  $\omega_e U_e$ , сходятся в области диссоциационного предела состояния  $X^1\Sigma$ .

Недавно Веласко [4076] исследовал спектр поглощения LiH и LiD в области 2000—3200 Å и нашел новую систему полос, соответствующую переходу  $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma$ . Спектр был получен на приборе с дисперсией 0,85 Å/мм при нагревании металлического лития в атмосфере водорода и дейтерия. Для увеличения протяженности поглощающего слоя была использована многоходовая кювета, позволившая довести длину оптического пути до 16 м. В спектре обеих изотопных молекул наблюдалось шесть полос, соответствующих переходам на уровни с  $v' = 0, 1$  и  $2$ . Отличительной особенностью всех полос был обрыв их вращательной структуры при малых значениях квантового числа  $J$  ( $v' = 0, J_{\max} = 8$ ;  $v' = 1, J_{\max} = 5$  и  $v' = 2, J_{\max} = 2$ ). Веласко объяснил обрыв вращательной структуры полос преддиссоциацией при вращении и на основании полученных данных определил весьма точное значение энергии диссоциации LiH (см. 883). Используя молекулярные постоянные основного состояния LiH, найденные в работе [1215], Веласко вычислил значения постоянных в состоянии  $B^1\Pi$ , приведенные в табл. 262.

Помимо электронных спектров LiH, Клемперером [2439] недавно был изучен вращательно-колебательный спектр этой молекулы. Спектр исследовался в области 970—1500  $cm^{-1}$ , где были получены полосы 1—0 и 2—1. Автор работы [2439] отмечает, что измеренные частоты линий LiH в инфракрасном спектре согласуются в пределах экспериментальных ошибок с вычисленными по постоянным, найденным в работе Крауфорда и Йёргенсена [1215].

**LiF.** До последнего времени в литературе отсутствовали прямые экспериментальные измерения молекулярных постоянных фтористого лития. На основании изучения отклонения молекулярных пучков фтористого лития в неоднородном электрическом поле Тришка [4018] определил величину произведения момента инерции молекулы LiF на ее дипольный момент и, оценив последний, нашел, что  $1,44 \text{ Å} \leq r_{LiF} \leq 1,65 \text{ Å}$ . Позже, Броунштейн и Тришка [912] повторили эти исследования и определили на основании найденной ими величины ядерного диполь-дипольного взаимодействия длину связи Li—F в состояниях  $v = 0(1,51) \pm \pm 0,08 \text{ Å}$  и  $v = 1(1,57 + 0,08 \text{ Å})$ . По интенсивности линий, соответствующих значениям  $v = 0$  и  $1$ , авторы работы [912] нашли приближенные значения частот колебаний обеих изотопных модификаций фтористого лития равными  $756 \pm 38$  и  $646 \pm 32 \text{ cm}^{-1}$  для  $Li^6F$  и  $Li^7F$  соответственно. Однако эти значения частоты колебания обеих молекул грубо приближены из-за неточности измерения интенсивности линий и температуры газа в молекулярном пучке, что отмечают и авторы работы [912]. Даже отношение частот колебания молекул  $Li^6F$  и  $Li^7F$  ( $1,17 \pm 0,02$ ), найденных в работе [912], существенно отличается от вычисленного по их приведенным массам и равного 1,06. Кроме того, для других молекул ( $CsF$  и  $RbF$ ) значения, найденные этим методом, существенно меньше полученных при исследовании спектров поглощения<sup>2</sup>.

Из экспериментальных исследований, выполненных для определения молекулярных постоянных LiF, следует также отметить попытки измерить межатомное расстояние в молекуле

<sup>1</sup> Состояние  $A^1\Sigma$  молекулы LiH, так же как молекул гидридов других щелочных металлов, имеет аномальный характер благодаря влиянию ионных состояний этих молекул. В результате  $\Delta G_{v+1/2}$  и  $B_v$  с ростом  $v$  проходят через максимум. Теоретический анализ этого явления дан Маллиkenом [2993—2994].

<sup>2</sup> В 1961 г. была опубликована работа Морана и Тришки [2945a], в которой эти измерения были повторены с применением более совершенной аппаратуры. В работе [2945a] было найдено  $\omega_e = 930 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$  и отношение частот колебаний  $Li^6F$  и  $Li^7F$ , равное  $1,06 \pm 0,01$ .

LiF методом дифракции электронов [9, 65]. В этих работах были получены электронограммы паров фтористого лития, однако анализ электронограмм, проведенный с учетом данных о составе паров этого вещества, позволил определить длину связи Li—F не в двухатомной молекуле LiF, а в молекуле димера Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Найденная таким образом величина оказалась равной  $1,69 \pm 0,04 \text{ \AA}$ .

В связи с отсутствием надежных экспериментальных данных о постоянных молекулы LiF в ряде работ были сделаны приближенные оценки соответствующих величин. Межатомное расстояние в молекуле LiF оценивалось Риттнером [3444], Хонигом и др. [2116] и Красновым [260]. В двух первых работах было найдено  $r_{\text{LiF}} = 1,53 \text{ \AA}$ , в последней  $r_{\text{LiF}} = 1,584 \text{ \AA}$ . Таким образом, результаты приближенных оценок величины  $r_{\text{LiF}}$  находятся в удовлетворительном согласии между собой и с результатами исследований [912, 4018]. Сравнение этих значений с длиной связи Li—F в молекуле Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, найденной электронографическим методом в работе [65], также подтверждает справедливость оценки, поскольку в других галогидных соединениях щелочных металлов длина связи M—X в димере и мономере отличается примерно на  $0,15\text{--}0,17 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>.

Частота нормального колебания LiF оценивалась Хачкурузовым [436] на основании предложенной им методики оценки постоянных по их зависимости в ряду аналогичных соединений элементов (например, двухатомных фторидов) данного периода Периодической системы от числа *s*- и *p*-электронов элемента и была найдена равной  $940 \text{ см}^{-1}$ . Бенсон и Ван-дер-Хофф [750] выполнили квантово-механический расчет молекулы Li<sup>6</sup>F и нашли  $\omega_e = 1036 \text{ см}^{-1}$ . Риттнер [3444] вычислил теоретически молекулярные постоянные соединений щелочных металлов с галогенами на основании ионной модели их молекул с учетом поляризации ионов M<sup>+</sup> и X<sup>-</sup> (для поляризуемости ионов принимались значения, найденные Паулингом [3200] для ионов в кристаллических решетках). Полученная таким образом частота колебания LiF равна  $773 \text{ см}^{-1}$ , однако она должна содержать ошибку из-за использования в работе [3444] неточных значений постоянных молекул других галогенидов щелочных металлов, в частности их межатомных расстояний, принятых по ошибочным данным Максуды и др. [2818]. Хафф, Гордон и Моррелл [2142] на основании сопоставления частот колебаний молекул, изоэлектронных LiF (BeO, BN и C<sub>2</sub>), приняли  $\omega_e = 1343 \text{ см}^{-1}$ . Последнее значение заведомо ошибочно, так как по величине близко к частоте колебания LiH, в то время как частоты колебаний двухатомных фторидов всех элементов существенно ниже частот колебания гидридов этих элементов.

Обоснованный выбор между приведенными выше значениями затруднителен. Поэтому авторами Справочника была выполнена дополнительная оценка частоты колебания LiF на основании сравнения силовых постоянных связи фторидов элементов II периода в зависимости от числа валентных электронов, а также по методу Гуггенхеймера [1880] с  $r_{\text{LiF}} = 1,53 \text{ \AA}$ . Обе оценки привели к значениям, близким к предложенным Хачкурузовым и в работе Бенсона и Ван-дер-Хоффа. Значение  $1000 \text{ см}^{-1}$ , среднее для четырех оценок, было принято в первом издании Справочника, а также при подготовке настоящего издания. Однако, когда работа над настоящей главой уже заканчивалась, Коряжкин, Татевский и Харитонов [52, 250] выполнили новый теоретический расчет постоянных LiF и одновременно Василевский и Байков [196, 118, 118a] закончили экспериментальное исследование инфракрасного спектра этой молекулы.

В работе Коряжкина, Татевского и Харитоновой [52, 250] колебательные постоянные LiF и всех других двухатомных соединений галогенов с щелочными металлами были вычислены теоретически для ионной модели их молекул, принимая для энергии взаимодействия ионов соотношение, предложенное Риттнером [3444]. Однако, в отличие от последнего, в работе [52, 250] поляризуемости ионов Me<sup>+</sup> и X<sup>-</sup> не были приняты на основании данных, полученных для кристаллической решетки, а были рассчитаны на основании дипольных моментов и межатомных расстояний шести газообразных молекул MeX и применения сравнительного метода для оценки недостающих величин<sup>2</sup>. Введя дополнительные предположения о соотношениях

<sup>1</sup> Оценка величины  $r_{\text{LiF}}$  была выполнена также в работе Хаффа, Гордона и Моррелл [2142], однако принятое ими значение  $r_{\text{LiF}} = 1,35 \text{ \AA}$  может быть исключено, как совершенно неразумное.

<sup>2</sup> В работах [52, 250] межатомные расстояния в молекулах галогенидов щелочных металлов были приняты на основании данных [2116], полученных при исследовании их микроволновых спектров.

между энергией взаимодействия ионов и энергией диссоциации этих молекул, а также о возможности аппроксимации их потенциальной энергии в минимуме потенциальной кривой функцией Морзе, Коряжкин, Татевский и Харитонов получили для ряда молекул галогенидов щелочных металлов хорошее согласие вычисленных значений  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  с наиболее надежными экспериментальными данными. В случае LiF найденные ими значения этих постоянных равны 885 и 5,41  $см^{-1}$ .

В работе Василевского и Байкова [118] был впервые получен инфракрасный спектр испускания паров фтористого лития. Спектр был изучен в области 210—5000  $см^{-1}$ . Он состоял из кантов четырех полос в области 925—975  $см^{-1}$ , соответствующих переходам  $\Delta v = 1$ , и частично разрешенной вращательной структуры полосы 1—0 в области 750—800  $см^{-1}$ . Коротковолновая граница спектра, которая при  $\omega_e x_e > 0$  и  $\alpha_1 > 0$  является кантом R-ветви полосы 1—0, по данным Василевского и Байкова имела волновое число  $975,2 \pm 2$   $см^{-1}$ . Авторы этой работы провели приближенный анализ вращательной структуры полосы 1—0, выполнив нумерацию линий тонкой структуры по приближенным значениям вращательных постоянных молекулы LiF и применив метод последовательных приближений для уточнения нумерации линий. Значения вращательных постоянных LiF, полученные Байковым и Василевским, приведены в табл. 262 и принимаются в настоящем Справочнике. По оценке авторов работ [19а, 118 и 118а] погрешность найденного значения  $B_e$  не превышает  $\pm 0,09$   $см^{-1}$ .

При помощи найденных значений вращательных постоянных LiF Василевский и Байков вычислили значение квантового числа  $J$ , соответствующего канту полосы 1—0, и, определив разность волновых чисел канта и начала полосы из соотношения

$$v_{\text{кант}}^{1-0} - v_0^{1-1} = 2(B_e - \alpha_1) \cdot m_{\text{кант}} - \alpha_1 m_{\text{кант}}^2 - 4D_0 m_{\text{кант}}^3,$$

где  $m_{\text{кант}} = J_{\text{кант}} + 1$ , вычислили волновое число начала этой полосы  $\Delta G_{1/2} = 881$   $см^{-1}$ . Постоянная ангармоничности  $\omega_e x_e$  была определена по разности волновых чисел кантов полос 1—0 и 2—1, принимая, что эта разность равна  $2\omega_e x_e + 2\alpha_1 m_{\text{кант}}$ . Таким образом было найдено  $\omega_e x_e = 7,3$  и  $\omega_e = \Delta G_{1/2} + 2\omega_e x_e = 896$   $см^{-1}$ . Авторы работ [118, 118а] оценивают погрешность найденных ими значений  $\omega_e x_e$  и  $\omega_e$  в  $\pm 0,5$  и  $\pm 5$   $см^{-1}$ . Однако в действительности точность колебательных постоянных, найденных в этих работах, меньше и существенно зависит от точности определения значения  $m_{\text{кант}}$ . Если принять погрешности найденных постоянных  $B_e$ ,  $\alpha_1$  и  $D_0$  равными  $\pm 0,03$ ;  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  и  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$   $см^{-1}$ , что, вероятно, меньше действительной погрешности этих значений, то величина  $m_{\text{кант}}$  может быть вычислена только с точностью  $\pm 4$ , а начало полосы 1—0 с точностью около 10  $см^{-1}$ . Поскольку канты полос в спектре фтористого лития были измерены с точностью  $\pm 2$   $см^{-1}$ , погрешность определения волнового числа начала полосы не может быть ниже 12  $см^{-1}$ , а погрешность частоты колебания составляет 10—15  $см^{-1}$ .

Следует отметить, что колебательные постоянные LiF, найденные Василевским и Байковым, не могут быть использованы для расчетов термодинамических функций фтористого лития при высоких температурах без введения в уравнение для  $G(v)$  члена, пропорционального  $v^3$  или  $v^4$ , так как соответствующее им значение энергии диссоциации LiF, вычисленное по соотношению (1.13), равно примерно 27 000  $см^{-1}$ , в то время как в Справочнике принимается (см. стр. 886) 137 ккал/моль, или около 49 000  $см^{-1}$ . В связи с этим колебательные постоянные этой молекулы были вычислены авторами Справочника в результате решения системы уравнений  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$  и  $\omega_e = \Delta G_{1/2} + 2\omega_e x_e$ , принимая  $D_e = 49 000 \pm 500$  и  $\Delta G_{1/2} = 882,7 \pm 10$   $см^{-1}$  (по данным [19а, 118а]). Соответствующие значения постоянных  $\omega_e = 891 \pm 10$  и  $\omega_e x_e = 4 \pm 2$   $см^{-1}$  принимаются в Справочнике и приведены в табл. 262. Они удовлетворительно согласуются с предложенными Василевским и Байковым и с результатами теоретического расчета Коряжкина и Татевского [52, 250].

После того как расчеты термодинамических функций LiF на основании значений постоянных, приведенных в табл. 262, были закончены, была опубликована работа Видела [4105а], в которой, так же как в работе Василевского и Байкова, был изучен инфракрасный спектр паров фтористого лития. Однако, в отличие от Василевского и Байкова, Видел исследовал как спектр испускания, так и спектр поглощения LiF, причем исследование было выполнено

на приборе с решеткой, имевшем более высокую дисперсию, что позволило разрешить вращательную структуру полос 1—0 и 2—1 в области 962—757  $\text{см}^{-1}$ . Так же как Василевский и Байков, из-за перекрытия полос Видел не смог определить волновые числа их начал и провел нумерацию линий вращательной структуры на основании относительной интенсивности этих линий, оцененного значения  $B_e = 1,377 \text{ см}^{-1}$  и известной ему температуры печи. Точность принятой нумерации линий Видел оценивает в  $\pm 2$ . Найденные им значения постоянных LiF ( $\omega_e = 906,2 \pm 1,5$ ,  $\omega_e x_e = 7,90 \pm 0,01$ ,  $B_e = 1,378 \pm 0,010$ ,  $\alpha_1 = 0,01971 \pm 0,00016$  и  $r_e = 1,545 \pm 0,006 \text{ см}^{-1}$ ) согласуются с предложенными Василевским и Байковым в пределах погрешностей их измерений. Однако благодаря применению прибора с большей дисперсией значения вращательных постоянных, найденные Виделом, несколько точнее принятых в табл. 262 по данным [19а и 118а]. Значения колебательных постоянных, вычисленные Виделом, так же как полученные Василевским и Байковым, не пригодны для расчетов термодинамических функций LiF, так как вычисленные по ним уровни колебательной энергии сходятся в области 29 450  $\text{см}^{-1}$ . Значения  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , вычисленные совместным решением уравнений  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$  и  $\omega_e = \Delta G_{1/2} + 2\omega_e x_e$ , принимая  $D_e = 49\,000$  и  $\Delta G_{1/2} = 890,4 \pm 1,5 \text{ см}^{-1}$  (по данным [4105а]), равны соответственно 898,2 и 4,1  $\text{см}^{-1}$ .

В 1961 г. была опубликована работа Линевского [2619а], который исследовал инфракрасный спектр молекул LiF, замороженных в матрицах. Частоты полос, наблюдавшихся при работе с матрицами из аргона, криптона и ксенона, лежали в области 823—840  $\text{см}^{-1}$ , при работе с матрицами из азота — в области 778  $\text{см}^{-1}$ .

**LiCl.** Непрерывный спектр поглощения хлористого лития в области 2400 Å впервые наблюдал Мюллер [2968]. В последующих исследованиях спектров галоидных соединений щелочных металлов [648, 2596, 3811], когда для ряда молекул были получены диффузные полосы в видимой области и в ультрафиолете, спектр LiCl не наблюдался. Аналогичным образом не увенчались успехом попытки исследовать микроволновый спектр LiCl [2116].

В связи с этим Риттнер [3444], Хониг и др. [2116], Краснов [260] и авторы Справочника вычислили приближенные оценки частоты колебания и межатомного расстояния этой молекулы и получили согласующиеся значения  $\omega_e = 700 \pm 25 \text{ см}^{-1}$  и  $r_{\text{LiCl}} = 2,00 \pm 0,03 \text{ Å}$ . Последнее значение хорошо согласуется с длиной связи Li—Cl в молекуле  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ , найденной Акишиным, Рамбиди и др. [65] при исследовании паров хлористого лития электрографическим методом и равной  $2,17 \pm 0,09 \text{ Å}$  (см. стр. 864).

В 1957 г. Клемперер и Райс [2444] впервые получили инфракрасный спектр испускания галоидных соединений лития в газообразном состоянии, в том числе инфракрасный спектр LiCl. Спектр был получен в области 650  $\text{см}^{-1}$  на приборе с низкой дисперсией и имел вид одной полосы, хотя в действительности благодаря высокой температуре паров хлористого лития состоял из ряда полос, соответствующих переходам с  $\Delta v = 1$ . Коротковолновая граница наблюдаемой полосы при  $\omega_e x_e > 0$  является кантом полосы 1—0. Измерив канты полос LiBr и LiI и зная вращательные постоянные этих молекул [2116], авторы работы [2444] вычислили волновые числа начал полос и значения  $\omega_e$  этих молекул<sup>1</sup>.

Поскольку вращательные постоянные LiCl неизвестны, аналогичное определение частоты колебания этой молекулы было невозможно. Поэтому Клемперер и Райс определили ее на основании сопоставления разности волновых чисел кантов и частот колебания ( $\nu_{\text{кант}} - \omega_e$ ) LiBr и LiI и экстраполяции этой величины на LiCl. Принимая для LiCl  $\nu_{\text{кант}} = 688,9$  и  $\nu_{\text{кант}} - \omega_e = 26,5 \text{ см}^{-1}$ , авторы работы [2444] нашли частоту колебания LiCl равной 662,4  $\text{см}^{-1}$ .

Позже Берри и Клемперер [772] и Коряжкин, Гатевский и Харитонов [55] повторили исследование спектра поглощения хлористого лития в ультрафиолете и в области  $\lambda 2800 \text{ Å}$  на фоне непрерывного спектра впервые получили несколько диффузных полос. Интервалы между полосами были величиной 550—620  $\text{см}^{-1}$ . Авторы обеих работ интерпретировали

<sup>1</sup> Необходимые для вычисления частот колебания LiBr и LiI значения постоянной ангармоничности  $\omega_e x_e$  Клемперер и Райс [2444] вычислили из соотношения  $\omega_e x_e = \left[ \omega_e \frac{\alpha}{6} + B_e \right]^2 / B_e^3$ . Авторы работы [2444] считают, что погрешность в найденных ими частотах не превышает нескольких обратных сантиметров.

эти полосы как связанные с переходом в нестабильное возбужденное состояние молекулы LiCl с высоких колебательных уровней ( $\nu'' \approx 10$ ) основного состояния  $X^1\Sigma$  и пришли к выводу, что полученные ими данные подтверждают значение частоты колебания LiCl, найденное Клемперером и Райсом. В Справочнике принимается это значение, погрешность которого из-за ряда дополнительных ошибок может достигать  $10 \text{ см}^{-1}$ .

В работе Коряжкина и Татевского [250] (см. выше стр. 864) для постоянных  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  молекулы LiCl на основании теоретических расчетов были получены значения  $659$  и  $4,73 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Значение вращательной постоянной LiCl, принятое в Справочнике и приведенное в табл. 262, вычислено для  $r_{\text{LiCl}} = 2,02 \text{ \AA}$  в соответствии с оценкой, сделанной Хонигом и др. [2116]. Следует отметить, что близкое значение межатомного расстояния ( $2,018 \text{ \AA}$ ) принято в работе Клемперера и Райса [2444], однако приведенное в статье этих авторов значение вращательной постоянной ( $0,625 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует межатомному расстоянию  $2,15 \text{ \AA}$ . По-видимому, при вычислении  $B_0$  авторами работы [2444] была допущена ошибка или в их статью вкралась опечатка.

В табл. 262 наряду с указанными выше постоянными приведены значения постоянной ангармоничности  $\omega_e x_e$ , взаимодействия вращения и колебания  $\alpha_1$  и центробежного растяжения  $D_0$  молекулы LiCl. Соответствующие значения постоянных были вычислены по соотношениям (I.13), (I.38) и (I.36) на основании принятых значений  $\omega_e = 662$ ,  $B_e = 0,71$  и  $D_0 = 38\,600 \text{ см}^{-1}$  (см. стр. 889) <sup>1</sup>.

**LiO.** Спектр молекулы LiO до настоящего времени не наблюдался, и в литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о ее колебательных и вращательных постоянных. Аналогичные данные неизвестны также для двухатомных кислородных соединений других щелочных металлов. Поэтому обоснованная оценка молекулярных постоянных LiO — весьма затруднительная задача.

В настоящем Справочнике оценка постоянных LiO была выполнена на основании предположения, что межатомное расстояние в этой молекуле на  $0,02 \text{ \AA}$  меньше, чем длина связи Li — O в молекуле  $\text{Li}_2\text{O}^2$ , и равно  $1,80 \text{ \AA}$ . Вращательная постоянная этой молекулы и ее частота колебания, приведенные в табл. 262, были вычислены авторами Справочника, принимая  $r_{\text{LiO}} = 1,80 \text{ \AA}$ . Значение  $\omega_e$  было рассчитано по методике, предложенной Гуггенхаймером (см. стр. 55). Полученные таким образом значения постоянных были подтверждены другими оценками, в частности сравнением силовых постоянных связи молекул окислов элементов II периода в зависимости от числа валентных электронов элемента и аналогичным сравнением вращательных постоянных этих молекул. Можно предполагать, что погрешность в принятом межатомном расстоянии молекулы LiO не превышает  $0,03 \text{ \AA}$ , а в частоте ее колебания —  $100$  —  $150 \text{ см}^{-1}$ .

Вопрос о типе основного электронного состояния LiO не может быть решен без исследования спектров этой молекулы или двухатомного окисла какого-либо другого щелочного металла. Согласно правилам корреляции Вигнера-Витмера, основным состоянием LiO должно быть состояние  $^2\Sigma$  или  $^2\Pi$ . Поскольку молекула LiO изоэлектронна атому Na, который имеет основное состояние  $^2S$ , в настоящем Справочнике принимается, что основным состоянием этой молекулы является состояние  $^2\Sigma$ .

После окончания расчетов термодинамических функций соединений лития для настоящего Справочника была опубликована работа Берковича и др. [758] по исследованию теплоты сублимации окиси лития. В этой работе частота колебания LiO была оценена

<sup>1</sup> После окончания расчетов термодинамических функций LiCl авторам Справочника стала известна новая работа Клемперера с сотрудниками [2443б], в которой на приборе с большей дисперсией были получены спектры поглощения LiCl, LiBr и LiI. Для LiCl в работе [2443б] приводятся волновые числа кантов полос 1—0, 2—1 и 3—2 и отмечается, что у полосы 1—0 смещение канта полосы от ее начала, как для всех галогенидов лития, составляет около  $50 \text{ см}^{-1}$ . Значения колебательных постоянных LiCl, рекомендуемые в работе [2443б], равны  $\omega_e = 641,1 \pm 3$  и  $\omega_e x_e = 4,2 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ . Авторы этой работы не объясняют причины резкого изменения значения  $\omega_e$  по сравнению с найденным в предыдущей работе Клемперера и Райса [2444]; аналогичные изменения, хотя и меньшие по величине, но превышающие погрешности, указанные в предыдущих работах, имеются для колебательных постоянных LiBr и LiI.

<sup>2</sup> Сравнение межатомных расстояний в молекулах  $\text{XY}_2$  и XY показывает, что у двухвалентных элементов X длина связи в молекуле XY, как правило, на несколько сотых ангстрема меньше длины связи в молекуле  $\text{XY}_2$ .

на основании предположения, что молекула LiO изоэлектронна молекуле BeF, а силовые постоянные и межатомные расстояния в обеих молекулах равны. Однако это предположение основано на недоразумении, так как в молекуле LiO семь валентных электронов, а в BeF — девять. Поэтому авторы работы [758] получили резко завышенные значения силовой постоянной и частоты колебания LiO и заниженное значение межатомного расстояния.

**Li<sub>2</sub>O и LiOH.** Спектры окиси и гидроокиси лития в газообразном состоянии до настоящего времени не наблюдались. Структура молекулы окиси лития была исследована методом дифракции электронов Акишиным, Рамбиди и др. [64]. В этой работе было найдено, что длина связи Li — O в молекуле Li<sub>2</sub>O равна 1,82 Å, а угол Li — O — Li равен 110°. Последняя величина была установлена по положению максимума, соответствующего расстоянию Li — Li, на кривой радиального распределения и поэтому определена с невысокой точностью.

Таблица 263

Принятые значения молекулярных постоянных Li<sub>2</sub>O и LiOH

| Молекула          | $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_A I_B I_C$                                       | $\sigma$ |
|-------------------|------------------|---------|---------|---|----------|
|                   | см <sup>-1</sup> |         |         | 10 <sup>-11</sup> (г·см <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> |          |
| Li <sub>2</sub> O | 780              | 350     | 830     | 44,53   | 2        |
| LiOH              | 3750             | 900     | 1100    | 1,065   | 1        |

В табл. 263 приведено произведение главных моментов инерции Li<sub>2</sub>O, вычисленное на основании указанных структурных параметров. В той же таблице приведена аналогичная величина для LiOH, полученная авторами Справочника для  $r_{LiO} = 1,82$  Å (как в Li<sub>2</sub>O),  $r_{OH} = 0,95$  Å (как в H<sub>2</sub>O) и  $\angle Li — O — H = 105^\circ$ . Погрешности принятых геометрических параметров молекул Li<sub>2</sub>O и LiOH не превышают  $\pm 0,03$  Å для связи Li — O,  $\pm 0,01$  Å — для связи O — H и  $\pm 10^\circ$  — для углов Li — O — Li и Li — O — H.

Из-за отсутствия экспериментальных данных основные частоты молекул Li<sub>2</sub>O и LiOH были вычислены по уравнениям для поля валентных сил [уравнения (П4.30) и (П4.27)] и оцененным значениям силовых постоянных. При расчете силовые постоянные связей Li — O и O — H принимались такими же, как в молекулах LiO и OH ( $1,82 \cdot 10^5$  и  $7,76 \cdot 10^5$  дин·см<sup>-1</sup> соответственно). Значение постоянной  $f_\alpha/d^2$  в молекуле Li<sub>2</sub>O было принято равным  $0,1 f_d$ , или  $0,18 \cdot 10^5$  дин·см<sup>-1</sup>, как и для других нелинейных молекул типа XY<sub>2</sub> (см. [152], табл. 40). Деформационная постоянная  $f_\alpha$  молекулы LiOH была принята равной  $0,73 \cdot 10^{-11}$  дин·см/рад в результате сравнения значений этой постоянной у молекул HOCl, DOCl и HOD.

Обоснованная оценка вероятных погрешностей в вычисленных значениях основных частот Li<sub>2</sub>O и LiOH затруднительна. Можно предполагать, что она не превышает 10—20%.

После окончания расчетов термодинамических функций соединений лития авторам Справочника стала известна работа Берковича, Чупки, Блю и Маргрейва [758], которые выполнили оценку постоянных Li<sub>2</sub>O, приняв силовую постоянную связи Li—O равной силовой постоянной молекулы BeF, а постоянную  $f_\alpha/d^2$  равной  $0,65 \cdot 10^5$  дин·см<sup>-1</sup>. Найденные этими авторами значения  $\nu_1 = 1270$ ,  $\nu_2 = 740$  и  $\nu_4 = 1650$  см<sup>-1</sup> ошибочны, так как силовые постоянные молекулы Li<sub>2</sub>O должны быть существенно меньше значений, принятых в работе [758].

## § 112. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции лития и его соединений были вычислены для температур от 293,15 до 6000° К. Расчеты были выполнены на основании постоянных, принятых в предыдущем параграфе, без учета различия постоянных изотопных модификаций молекул соответствующих газов.

Вычисленные значения термодинамических функций лития и его соединений в состоянии идеального газа приведены в табл. 346, 347, 348, 349, 351, 353, 355, 357 и 359 II тома

Справочника. Ввиду отсутствия соответствующих экспериментальных данных поправки на межмолекулярное взаимодействие газообразного лития и его соединений в Справочнике не рассматриваются.

**Li.** Термодинамические функции одноатомного лития в газообразном состоянии, приведенные в табл. 346 (II), были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Поступательные составляющие в значениях термодинамических функций одноатомного лития вычислялись по соотношениям (II.8) — (II.9), принимая  $A_{\Phi} = -1,5088$  и  $A_S = 3,4595$  *кал/г-атом·град*, электронные составляющие — по уравнениям (II.20) и (II.21) непосредственным суммированием на основании данных, приведенных в табл. 261. Для упрощения расчета во всем интервале температур до  $3600^{\circ}\text{K}$  учитывались все состояния, соответствующие электронным конфигурациям со значениями главного квантового числа валентного электрона  $n \leq 10$ . В связи с тем, что при этих температурах вклад уровней со значениями  $n = n_{\text{max}} + a$ , где  $n_{\text{max}}$  найдено по соотношению (II.18) и  $a \leq 3$ , пренебрежимо мал, сделанное упрощение не вносит погрешностей в вычисляемые величины. При более высоких температурах принимался во внимание вклад уровня, соответствующего значению  $n = 11$ .

При температурах ниже  $5000^{\circ}\text{K}$  точность вычисленных значений термодинамических функций определяется точностью принятых в расчетах физических постоянных. Соответствующие погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^{\circ}$  не превышают  $0,003$  —  $0,004$  *кал/г-атом·град*. Погрешности, связанные с приближенной оценкой энергии возбуждения ряда уровней, становятся заметными при температурах выше  $5000^{\circ}\text{K}$ , однако их величина не превышает  $0,001$  —  $0,002$  *кал/г-атом·град*.

Термодинамические функции одноатомного лития вычислялись рядом авторов. Таблицы термодинамических функций для широкого интервала температур были рассчитаны Оверстритом [3158] ( $\Phi_T^*$  до  $3500^{\circ}\text{K}$ ), Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142] (до  $6000^{\circ}\text{K}$ ), Эвансом, Мансоном и др. [1513] (до  $3500^{\circ}\text{K}$ ), Кольским и др. [2462] (до  $8000^{\circ}\text{K}$ ). Данные [1513] приводятся в справочнике Бюро стандартов США [3680] и в книге [3894]. При низких температурах (до  $3000^{\circ}\text{K}$ ) данные всех авторов хорошо согласуются между собой. При температурах выше  $3000^{\circ}\text{K}$  результаты расчетов авторов работы [2142] неточны, поскольку ими учитывались только пять нижних уровней атома Li. Соответствующие ошибки в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^{\circ}$  равны  $0,043$  и  $0,478$  *кал/г-атом·град*. Данные [2462] хорошо согласуются с приведенными в табл. 346 (II) при температурах до  $5000^{\circ}\text{K}$ . Однако при более высоких температурах между ними наблюдаются систематические расхождения. Эти расхождения обусловлены, с одной стороны, тем, что в работе [2462] учитывались все уровни энергии атома Li, приведенные у Мур [2941], в том числе с  $n > 11$ , а с другой стороны, не учитывались все экспериментально ненаблюдавшиеся уровни со значениями  $L$  от 5 до 10.

Расхождения между данными первого и настоящего изданий Справочника становятся существенными выше  $4000^{\circ}\text{K}$  и достигают  $0,02$  и  $0,2$  *кал/г-атом·град* в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^{\circ}$ .

**Li<sup>+</sup>.** Термодинамические функции Li<sup>+</sup>, приведенные в табл. 347 (II), были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Поступательные составляющие вычислялись по тем же соотношениям, которые использовались для вычисления функций одноатомного лития. Электронные составляющие равны нулю при всех рассматриваемых температурах, так как основное состояние иона Li<sup>+</sup> является состоянием  $1S$ , а энергии возбуждения других состояний превышают  $100\,000$  *см<sup>-1</sup>*. Термодинамические функции Li<sup>+</sup> вычислялись в работах Хаффа и др. [2462] для температур до  $6000^{\circ}\text{K}$  и Грина и др. [1851a] до  $50\,000^{\circ}\text{K}$ . Значения, приведенные в табл. 347 (II), согласуются с полученными в этих работах и в первом издании Справочника в пределах, определяемых различием физических постоянных.

**Li<sub>2</sub>.** Термодинамические функции двухатомного лития, приведенные в табл. 348 (II), были вычислены по уравнениям (II.34) и (II.35). Поступательные составляющие в значениях термодинамических функций находились по соотношениям<sup>1</sup> (II.8) — (II.9), принимая  $A_{\Phi} =$

<sup>1</sup> В постоянные  $A_{\Phi}$  и  $A_S$  включена величина  $-R \ln 2$  для учета симметрии молекул Li<sub>2</sub>.

$= -0,8199$  и  $A_S = 4,1482$  кал/моль·град. Внутримолекулярные составляющие вычислялись по постоянным молекулы  $Li_2^2$ , приведенным в табл. 262. Пренебрежение различием постоянных отдельных изотопных модификаций молекулы  $Li_2$  ( $Li_2^6$ ,  $Li_2^7$ ,  $Li^6Li^7$ ) не приводит к ошибкам, превышающим погрешности вычисленных значений термодинамических функций.

Молекула  $Li_2$  имеет низкую энергию диссоциации и небольшую частоту колебания в основном состоянии и возбужденные состояния с низкими энергиями. В связи с этим при расчете термодинамических функций  $Li_2$  уже при относительно низких температурах необходимо учитывать ряд эффектов, которые для других газов играют существенную роль только при температурах порядка  $8000-12\,000^\circ K$ . Внутримолекулярные составляющие в значениях  $\Phi_T^*$  и энтропии вычислялись по уравнениям (II.131) — (II.132). Статистическая сумма  $Q^X$  по колебательным и вращательным уровням энергии основного состояния и ее производная по температуре были вычислены непосредственным суммированием по уровням энергии, найденным по постоянным, приведенным в табл. 262. Максимальные значения квантовых чисел  $v$  и  $J$  приведены на рис. 21. Значения  $M_A$ ,  $N_A$ ,  $M_B$  и  $N_B$  в уравнениях (II.131) и (II.132) вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) — (II.138)]. В связи с тем, что состояния  $A^1\Sigma$  и  $B^1\Pi$  молекулы  $Li_2$  имеют низкие энергии диссоциации, при расчете этих величин были введены поправки для ограничения числа вращательных уровней, вычислявшиеся по уравнениям (II.59) — (II.60).

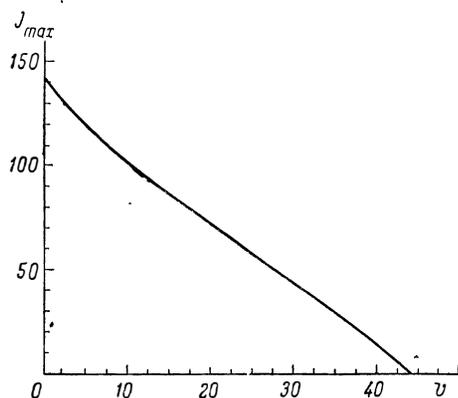


Рис. 21. Зависимость  $J_{max}$  от  $v$  для электронного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $Li_2$

Составляющие третьего возбужденного состояния молекулы  $Li_2$  с энергией около  $32\,000\text{ см}^{-1}$  были вычислены по соотношениям (II.126) и (II.127). Состояние  $D^1\Pi$  в расчете не учитывалось (расчет был выполнен до опубликования работы [662a]).

Основная ошибка в вычисленных значениях термодинамических функций двухатомного лития обусловлена недостаточной точностью принятых постоянных  $Li_2$  в состояниях  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Sigma$  и  $B^1\Pi$ , а также приближенным методом расчета составляющих двух последних состояний. Однако все ошибки сказываются только при высоких температурах.

Погрешность в значении  $\Phi_{3000}^*$  не превышает  $\pm 0,02$  кал/моль·град, но при  $6000^\circ K$  она может достигать  $\pm 0,5$  кал/моль·град.

Термодинамические функции  $Li_2$  вычислялись ранее Гордоном [1805] до  $2000^\circ K$ , Эвансом с сотрудниками [1513] и в Бюро стандартов США [3680] до  $1500^\circ K$ . Наилучшее согласие имеет место между результатами расчетов настоящего Справочника и данными [1805], полученными по табличному методу Гордона и Барнес. Максимальное расхождение в значениях  $\Phi_T^*$  достигает при  $2000^\circ K$  величины  $0,02$  кал/моль·град. Расхождения между данными настоящего Справочника и результатами двух других расчетов, выполненных по методу Майера и Гепперт-Майер, существенно больше и составляют  $0,12-0,15$  кал/моль·град в значении  $S_{1500}^\circ$ . Результаты расчета Гордона приведены в книге Цейзе [4384]; в книге Сталла и Зинке [3894] приводятся данные Эванса и др. [1513].

В первом издании Справочника термодинамические функции двухатомного лития вычислялись по методу Гордона и Барнес. Разница между значениями, приведенными в настоящем и первом изданиях, обусловлена различием методов расчета для состояния  $X^1\Sigma$ , ограничением числа вращательных уровней состояний  $A^1\Sigma$  и  $B^1\Pi$  и некоторым изменением колебательных постоянных состояния  $X^1\Sigma$ . Хотя при низких температурах соответствующие расхождения незначительны и не превышают  $0,02$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T \leq 3000^\circ K$ , при более высоких температурах они быстро возрастают и достигают  $1,6$  и  $3,8$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}$ .

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных LiH, LiO, LiF и LiCl

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$    | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $\frac{f_0 \cdot 10^{10}}{T^2}$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град <sup>-1</sup> |                            | град <sup>-2</sup>              | кал/моль·град |         |
| LiH      | 2022,1   | 16,5048        | 2,8733 <sup>a</sup>  | 9,054 <sup>a</sup>   | 0,093859           | 21,6                       | -7,86                           | -5,8048       | 1,1507  |
| LiO      | 1150,8   | —              | —                    | —                    | —                  | —                          | —                               | 2,5674        | 9,5229  |
| LiF      | 1282     | 4,4893         | 1,2096               | 1,4632               | 0,512634           | 9,54                       | —                               | 1,0937        | 8,0492  |
| LiCl     | 952,48   | 3,3233         | 0,4935               | 0,243                | 0,979948           | 9,12                       | —                               | 3,8458        | 10,8013 |

<sup>a</sup> Вычислено без учета  $\alpha_2$  в выражении для  $B_v$ . Расчет по уравнениям (II.58) приводит к значениям  $\beta_1 = 2,8786 \cdot 10^{-2}$  и  $\beta_2 = 9,299 \cdot 10^{-4}$ .

**LiH.** Термодинамические функции газообразного гидрида лития, приведенные в табл. 353 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] на основании молекулярных постоянных, принятых выше. В табл. 264 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$ , а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по молекулярным постоянным LiH в состоянии  $X^1\Sigma$ .

Составляющие состояния  $A^1\Sigma$  молекулы LiH были вычислены по уравнениям (II.126) и (II.127), составляющие состояния  $B^1\Pi$  не принимались во внимание, так как их вклад при температурах до 6000° К достаточно мал. При расчете термодинамических функций LiH, так же как при расчете термодинамических функций других соединений лития, различие постоянных отдельных изотопных модификаций LiH не учитывалось. Это упрощение не приводит к ошибкам в значениях термодинамических функций равновесной изотопной смеси гидрида лития, превышающим 0,02 кал/моль·град. Молекула LiH имеет относительно низкую энергию диссоциации (см. стр. 883), поэтому при расчете термодинамических функций гидрида лития приближенными методами необходимо вводить поправку для ограничения числа уровней вращательной энергии. Соответствующая поправка была вычислена по соотношениям (II.59) и (II.60) и составляет при 6000° К — 0,17 и — 0,78 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  соответственно.

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций гидрида лития обусловлена отсутствием экспериментальных данных об энергии колебательных уровней основного состояния LiH с  $v > 3$ <sup>1</sup>. Погрешности в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° К имеют величины порядка 0,02; 0,05 и 0,2 кал/моль·град.

Термодинамические функции гидрида лития вычислялись ранее Келли [2363] до 2000° К и Хаффом и др. [2142] до 6000° К. Оба расчета выполнены в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, что обуславливает существенные расхождения между данными Справочника и результатами расчетов этих авторов при высоких температурах. Соответствующие расхождения с данными [2142] в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^*$  достигают 0,7 и 1,5 кал/моль·град.

Расхождения между значениями термодинамических функций гидрида лития, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, достигают величин порядка 0,2 и 0,8 кал/моль·град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  и обусловлены тем, что в первом издании не вводилась поправка для ограничения числа вращательных уровней молекулы LiH.

<sup>1</sup> В расчете не учитывался второй коэффициент ангармоничности в уравнении для энергии колебательных уровней LiH в состоянии  $X^1\Sigma$ . По-видимому, двучленное уравнение должно лучше аппроксимировать энергию высоких колебательных уровней этого состояния, так как уровни энергии, вычисленные по этому уравнению, сходятся вблизи диссоциационного предела LiH.

**LiO.** Термодинамические функции окиси лития, приведенные в табл. 349 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор; значения  $\ln \Sigma$ ,  $\ln \Delta$  и их производных принимались равными нулю. Расчет был выполнен по постоянным, принятым в табл. 262. В табл. 264 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$ , по которым проводился расчет составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, а также значение характеристической температуры для интерполяции по таблицам гармонического осциллятора. Для учета мультиплетности основного состояния  ${}^2\Sigma$  молекулы LiO в постоянные  $C_F$  и  $C_S$  включены составляющие  $R \ln 2$ .

Термодинамические функции LiO были вычислены по оцененным значениям молекулярных постоянных. Основные погрешности в значениях функций, приведенных в табл. 349 (II), обусловлены неточностью принятой частоты колебания (до  $0,3 - 0,4$  кал/моль·град в  $\Phi_T^*$  при  $2000-6000^\circ$  К) и применением приближенного метода расчета из-за отсутствия данных о постоянных ангармоничности и взаимодействия колебания и вращения LiO (до  $0,2$  и  $0,5$  кал/моль·град в  $\Phi_T^*$  при  $3000$  и  $6000^\circ$  К соответственно). Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  составляет  $\pm 0,1$ ,  $\pm 0,5$  и  $\pm 2$  кал/моль·град, если основное состояние молекулы LiO является состоянием  ${}^2\Sigma$ , как это принято в Справочнике.

В литературе отсутствуют данные о термодинамических функциях окиси лития в широком интервале температур. В работе Берковича, Чупки и др. [758] приведены значения термодинамических функций LiO при  $1300$ ,  $1400$  и  $1500^\circ$  К, однако для расчета этих величин авторами работы [758] были использованы неверные значения молекулярных постоянных LiO (см. стр. 867). Даже после внесения исправлений, обусловленных ошибочным значением  $r_{LiO}$ , использованным в этой работе, расхождения превышают  $2$  кал/моль·град в  $\Phi_T^*$  и  $2,4$  кал/моль·град в  $S_T^0$ . Эти расхождения обусловлены неверным значением  $\omega_e$ , принятым авторами работы [758], и пренебрежением статистическим весом основного состояния LiO.

Термодинамические функции окиси лития, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**LiF.** Термодинамические функции газообразного фтористого лития, приведенные в табл. 357 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона — Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] на основании постоянных, принятых выше без внесения поправок для ограничения числа вращательных уровней энергии молекулы LiF. В табл. 264 приведены значения  $C_F$ ,  $C_S$ , значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), а также значения  $\theta$  и  $x$  для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, вычисленные по принятым значениям молекулярных постоянных. Возбужденные электронные состояния молекулы LiF в расчете не учитывались.

Основные погрешности вычисленных значений термодинамических функций фтористого лития обусловлены отсутствием достоверных данных о значениях колебательных постоянных LiF. Расхождения в значениях  $\Phi_T^*$ , рассчитанных по постоянным, полученным в работе Василевского и Байкова (см. стр. 865) и принятым в настоящем Справочнике, составляют  $0,05$  и  $0,12$  кал/моль·град в  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . Аналогичные расхождения с величинами, вычисленными по постоянным, найденным Виделом [4105a], составляют  $0,15$  и  $0,28$  кал/моль·град.

Следует отметить, что погрешности из-за пренебрежения необходимостью ограничения числа вращательных уровней и учета составляющих возбужденных электронных состояний LiF на порядок меньше приведенных величин. Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  оценивается в  $\pm 0,03$ ,  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,2$  кал/моль·град соответственно.

Термодинамические функции фтористого лития вычислялись Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142] до  $6000^\circ$  К в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по оцененным значениям постоянных (см. стр. 864); Олтманом [526] — до  $6000^\circ$  К по постоянным, найденным Броунштейном и Тришкой [912] (см. стр. 863) и в результате оценок, в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор с последующим введением поправок на ангармоничность колебаний и центробежное растяжение по методике

Пеннингтона и Коба; Уилкинсом [4269a] — до  $6000^\circ\text{K}$  по методу Пеннингтона и Коба на основании постоянных, близких к найденным Виделом [4105a]; Бруэром и Бреккетт [918a] ( $\Phi_T^*$  до  $2000^\circ\text{K}$ ) — в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор; Кучерком и Папоушекком [24976] — до  $3500^\circ\text{K}$  по методу Майера и Гепперт-Майер. Результаты расчетов [2142, 526], выполненных по неверным молекулярным постоянным LiF, содержат значительные ошибки и отличаются от приведенных в настоящем Справочнике на величины до 1,6 и 0,4 *кал/моль·град* соответственно в значениях  $\Phi_{6000}^*$ . Данные Уилкинса согласуются с приведенными в табл. 357 (II) в пределах 0,1 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_T^*$  и 0,17 *кал/моль·град* в значениях  $S_T^\circ$ , данные работы [24976] — в пределах 0,03 *кал/моль·град*.

Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ , приведенными в первом и настоящем изданиях, достигают 0,6 и 1,0 *кал/моль·град* из-за того, что в первом издании расчеты были выполнены по оцененным постоянным LiF.

**LiCl.** Термодинамические функции газообразного хлористого лития, приведенные в табл. 359 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 262. Расчет был выполнен без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней энергии. В табл. 264 приведены значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$ , коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), а также значения  $\theta$  и  $x$  для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, вычисленные по молекулярным постоянным LiCl.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций хлористого лития связаны с отсутствием достоверных данных о постоянных молекулы LiCl. Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$ , вычисленными по принятым значениям колебательных постоянных, и колебательным постоянным, найденным в работе [24436], составляют 0,11 и 0,22 *кал/моль·град* в  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ . Общие погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ , приведенных в табл. 359 (II), оцениваются в  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,1$  и  $\pm 0,2$  *кал/моль·град* соответственно.

Термодинамические функции хлористого лития вычислялись в работах Олтмана [526] и Уилкинса [4269a] (для  $T \leq 6000^\circ\text{K}$ ) в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор с введением поправок на ангармоничность колебаний и центробежное растяжение по методу Пеннингтона и Коба, а также в работе Бруэра и Бреккетт [918a] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 2000^\circ\text{K}$ ) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Данные [526] отличаются от приведенных в табл. 359 (II) на 0,2—0,3 *кал/моль·град* главным образом из-за использования значения  $B_e = 0,625 \text{ см}^{-1}$ , вычисленного в работе Клемперера и Райса (см. стр. 867). Расхождения между данными [4269a] и величинами, приведенными в табл. 359 (II), увеличиваются с возрастанием температуры и достигают 0,15 и 0,23 *кал/моль·град* в значениях  $\Phi_{6000}^*$  и  $S_{6000}^\circ$ . Значения  $\Phi_T^*$ , вычисленные в работе [918a], согласуются с данными табл. 359 (II) в пределах 0,01—0,06 *кал/моль·град*.

Расхождения между значениями термодинамических функций хлористого лития, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, достигают 0,7 *кал/моль·град* и обусловлены тем, что в первом издании расчет был выполнен по оцененным значениям постоянных LiCl и в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

**Li<sub>2</sub>O и LiOH.** Термодинамические функции газообразных окиси и гидрокиси лития, приведенные в табл. 351 (II) и 355 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор по постоянным, принятым выше. В табл. 265 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  в уравнениях (II.243) и (II.244), а также характеристические температуры, найденные по колебательным постоянным Li<sub>2</sub>O и LiOH для интерполяции по таблицам гармонического осциллятора.

Расчеты термодинамических функций окиси и гидрокиси лития были выполнены по оцененным значениям основных частот молекул Li<sub>2</sub>O и LiOH; структурные параметры LiOH были приняты также на основании оценки. Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций Li<sub>2</sub>O и LiOH связана с отсутствием достоверных данных об

основных частотах этих молекул. Соответствующие ошибки в значениях  $\Phi_T^*$  при 298,15; 3000 и 6000° могут достигать  $\pm 0,2$ ,  $\pm 1,0$  и  $\pm 2,0$  кал/моль·град. В то же время ошибки из-за неточности принятых структурных параметров обеих молекул не превышают 0,1 кал/моль·град во всем интервале температур. Общая погрешность вычисленных значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  с учетом ошибок, обусловленных применением приближенного метода расчета, достигает  $\pm 0,4$ ,  $\pm 2$  и  $\pm 3$  кал/моль·град.

После окончания расчетов термодинамических функций соединений лития была опубликована статья Гордона [1817], в которой приведены таблицы термодинамических функций  $\text{Li}_2\text{O}$  для  $T \leq 6000^\circ \text{K}$ . Поскольку в работе [1817] отсутствуют указания о методе расчета и принятых значениях постоянных, обсуждать причины резких расхождений между данными, полученными Гордоном и приведенными в настоящем Справочнике, невозможно. Однако

Таблица 265

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{LiOH}$

| Вещество              | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C_\Phi$      | $C_S$   |
|-----------------------|------------|------------|------------|---------------|---------|
|                       | град       |            |            | кал/моль·град |         |
| $\text{Li}_2\text{O}$ | 1122,03    | 503,48     | 1193,9     | 2,2243        | 10,1730 |
| $\text{LiOH}$         | 5394,4     | 1294,7     | 1582,4     | -0,7674       | 7,1813  |

эти расхождения, составляющие 2—3 кал/моль·град при  $T \approx 1000^\circ \text{K}$  и достигающие 5,5 кал/моль·град при 6000° К, существенно превышают величину возможных погрешностей значений термодинамических функций окиси лития, приведенных в табл. 351 (II). Это, по-видимому, свидетельствует, что результаты расчета Гордона содержат грубые ошибки. Результаты расчетов значений  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  окиси лития в работе Берковича, Чупки и др. [758] ( $T = 1300, 1400$  и  $1500^\circ \text{K}$ ) отличаются от приведенных в Справочнике примерно на 2,5 и 3,5 кал/моль·град соответственно. Расхождения обусловлены неверной оценкой основных частот  $\text{Li}_2\text{O}$  в работе [758] (см. стр. 868).

Расчеты термодинамических функций гидроокиси лития в литературе неизвестны. Значения термодинамических функций окиси и гидроокиси лития, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

### § 113. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Li}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{LiH}$ , $\text{LiOH}$ , $\text{LiF}$ и $\text{LiCl}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiF}$  и  $\text{LiCl}$  в твердом и жидком состояниях (табл. 345, 350, 352, 354, 356 и 358 II тома) вычислены по уравнениям (III.9) — (III.11) на основании термодинамических величин, приведенных в табл. 266. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000 и 3000° К, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 267.

**Li.** Литий известен в виде кубической гранецентрированной модификации (структурный тип  $\text{Cu}$ ), устойчивой при температурах ниже 78° К, и в виде кубической объемно-центрированной модификации (структурный тип  $\text{Na}$ ), стабильной при всех других температурах до точки плавления.

Таблица термодинамических функций для твердого и жидкого лития (табл. 345 (II)) до 1500° К заимствована из работы Эванса, Якобсона, Мансона и Уагмана [1513]. Авторы работы [1513] рассмотрели все опубликованные до середины 1955 г. работы по измерению теплоемкости и энтальпии лития и на основании наиболее надежных данных [3735, 3409, 677, 1389] вычислили термодинамические функции твердого и жидкого лития до 1500° К. Данные Робертса [3451] (1957 г.) по теплоемкости лития в интервале 1,5—20° К не вносят существенных изменений в значения термодинамических функций, поскольку значение

Принятые значения термодинамических величин лития и его соединений в твердом и жидком состояниях

| Вещество          | Состояние | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $S_{298,15}^{\circ}$ | $C_{p298,15}^{\circ}$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^{\circ}$ <sup>a</sup> |                   |       | Интервал температуры<br>°К | $T_m$<br>°К | $\Delta H_m$<br>кал/моль |
|-------------------|-----------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|---|-------------------|-------|----------------------------|-------------|--------------------------|
|                   |           | кал/моль                           | кал/моль·град        | $a$                   | $b \cdot 10^3$  | $c \cdot 10^{-5}$ |       |                            |             |                          |
| Li                | Крист.    | 1092                               | 6,753                | 5,91                  | 6   | —                 | —     | 298,15—453,7               | 453,7       | 723                      |
| Li                | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 6   | —                 | —     | 453,7—1500                 | —           | —                        |
| Li                | »         | —                                  | —                    | —                     | 6,82  | —                 | —     | 1500—2900                  | —           | —                        |
| Li <sub>2</sub> O | Крист.    | 1732                               | 9,056                | 12,95                 | 14,939  | 6,08              | 3,38  | 298,15—1700                | 1700        | 11700                    |
| Li <sub>2</sub> O | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 24,0  | —                 | —     | 1700—5300                  | —           | —                        |
| LiH               | Крист.    | 903                                | 4,79                 | 6,69                  | 5,275   | 9,824             | 1,345 | 298,15—961                 | 961         | 7000                     |
| LiH               | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,0  | —                 | —     | 961—2500                   | —           | —                        |
| LiOH              | Крист.    | 1772                               | 10,231               | 11,90                 | 11,988  | 8,24              | 2,267 | 298,15—744,3               | 744,3       | 5010                     |
| LiOH              | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 20,74   | —                 | —     | 744,3—3500                 | —           | —                        |
| LiF               | Крист.    | 1548                               | 8,53                 | 10,02                 | <sup>b</sup> —  | —                 | —     | 298,15—1121,3              | 1121,3      | 6470                     |
| LiF               | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 15,17   | —                 | —     | 1121,3—3400                | —           | —                        |
| LiCl              | Крист.    | 2020                               | 12,3                 | 11,51                 | 10,20   | 5,21              | 0,22  | 298,15—883                 | 883         | 4670                     |
| LiCl              | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,25   | —1,29             | —     | 883—1100                   | —           | —                        |
| LiCl              | »         | —                                  | —                    | —                     | 14,83   | —                 | —     | 1100—3200                  | —           | —                        |

$$^a C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2} \text{ (кал/моль} \cdot \text{град)}.$$

$$^b C_p^{\circ} = 13,552 + 3,035 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,308 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4,177 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1216,6 \cdot T^{-1} \text{ [1388].}$$

<sup>b</sup> Табличные данные [1513].

$S_{15}^{\circ} = 0,015 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ , найденное в работе [2364] экстраполяцией теплоемкости лития ниже 15° К, мало отличается от значения, вычисленного по данным [3451]  $S_{15}^{\circ} = 0,0185 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ . Некоторое уточнение температуры плавления лития в работе Крауфорда и Монтгомери [1211] ( $453,35 \pm 0,1^{\circ}$  К) также не вносит изменений в вычисленные значения термодинамических свойств жидкого лития.

При оценке точности термодинамических функций лития следует учитывать, что точность измерений теплоемкости лития при низких температурах, проведенных Симоном и Суэйном [3735], невысока; в частности, в работе [3735] не было обнаружено<sup>1</sup> наличия у лития фазового перехода «мартенситного» типа [639a].

Данные по теплоемкости лития от 298 до 1200° К и теплота плавления лития, использованные в работе [1513] для расчета термодинамических функций, весьма точные.

Значение теплоты плавления лития  $\Delta H_{453,7}^{\circ} = 723 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$  также хорошо согласуется с лучшими литературными величинами (717 кал/г·атом [1389],  $690 \pm 30 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$  [2439]). Теплоемкость жидкого лития согласно [1389] уменьшается с ростом температуры от  $C_{p453,7}^{\circ} = 7,27$  до  $C_{p506}^{\circ} = 6,91$  и  $C_{p1200}^{\circ} = 6,87 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ . Эти данные находятся между данными Бейтса и Смита [677] и Редмонда и Джонса [3409] и, по-видимому, наилучшим образом описывают зависимость теплоемкости Li от температуры, отображая установленное для ряда металлов понижение теплоемкости в интервале 300—400° выше точки плавления.

<sup>1</sup> После окончания расчетов термодинамических функций лития была опубликована работа Мартина [2786] по измерению теплоемкости образца лития с атомным весом 6,945 в интервале температур 20—300° К. Найденное ранее «мартенситное» превращение лития (78° К [639a]) проявляется на кривой теплоемкости при 100—120° К; величина теплоты превращения определена равной 14 кал/г·атом. Мартин вычислил для лития  $S_{298,15}^{\circ} = 6,95 \pm 0,04 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ ; расчет величины  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$  по данным Мартина приводит к значению 1105 кал/г·атом.

При более высоких температурах понижение теплоемкости расплавленных металлов замедляется. Поэтому теплоемкость жидкого лития выше  $1500^{\circ}\text{K}$  принята постоянной и равной  $C_{p,1800}^{\circ} = 6,82 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  [1513].

Значения термодинамических функций лития в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}2900^{\circ}\text{K}$ , приведены в табл. 345 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^{\circ}$  приведены в табл. 267.

Термодинамические функции твердого и жидкого лития [табл. 345 (II)] отличаются от приведенных в первом издании Справочника примерно на  $0,1$  и  $0,4 \text{ кал/г-атом}\cdot\text{град}$  в значениях  $\Phi_{2900}^*$  и  $S_{2900}^{\circ}$  — в основном вследствие уточнения значений теплоемкости расплавленного лития.

**Li<sub>2</sub>O.** Окись лития известна в виде кубической модификации (структурный тип CaF<sub>2</sub>). Теплоемкость Li<sub>2</sub>O в интервале  $16\text{—}298^{\circ}\text{K}$  измерили Джонстон и Бауэр [2269], которые вычислили значения  $S_{298,15}^{\circ} = 9,056 \pm 0,03 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1732 \pm 5 \text{ кал/моль}$ . Величина энтропии, полученная при экстраполяции теплоемкости ниже  $16^{\circ}\text{K}$ , составляет всего  $0,003 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ .

Энтальпию кристаллической окиси лития выше  $298^{\circ}\text{K}$  измерили Шомейт и Коэн [3712] ( $425\text{—}1045^{\circ}\text{K}$ ), Родигина, Гомельский и др. [31] ( $476\text{—}1124^{\circ}$ ) и Кандыба, Кантор и др. [17] ( $985\text{—}1650^{\circ}\text{K}$ ). Данные работ [3712, 31] согласуются между собой с точностью  $0,5\%$  во всем интервале температур. Уравнения для теплоемкости Li<sub>2</sub>O, выведенные в работах [3712, 31], приводят к значениям теплоемкости, отличающимся друг от друга не более чем на  $1,2\%$  (при  $1000^{\circ}\text{K}$ ). При более высоких температурах единственными данными по энтальпии кристаллического Li<sub>2</sub>O являются измерения, выполненные авторами работы [17]. К сожалению, эти данные нельзя считать вполне надежными, поскольку предложенное в работе [17] уравнение  $C_p^{\circ} = 6,82 + 15,53 \cdot 10^{-3} T$  ( $574\text{—}1650^{\circ}\text{K}$ ) при температурах выше  $1000^{\circ}\text{K}$  приводит к неправдоподобно высоким значениям теплоемкости Li<sub>2</sub>O<sup>1</sup>. Причиной завышения данных [17] по энтальпии и теплоемкости Li<sub>2</sub>O является, по-видимому, недостаточная чистота исследованного образца Li<sub>2</sub>O<sup>2</sup>. Поэтому до проведения дополнительных измерений энтальпии окиси лития выше  $1000^{\circ}\text{K}$  для расчета термодинамических функций Li<sub>2</sub>O целесообразно принять уравнение теплоемкости, полученное Шомейтом и Коэном (см. табл. 266), экстраполяция которого до температуры плавления Li<sub>2</sub>O приводит к более разумным значениям теплоемкости, чем расчет по уравнению, приведенному в работе [17].

Данные Родигиной, Гомельского и др. [31] по своей точности не уступают данным [3712]. Расхождения между значениями термодинамических функций, вычисленными по этим данным, незначительны (при  $1000$  и  $1700^{\circ}\text{K}$  расхождение в значении  $\Phi_T^*$  составляет менее  $0,01$  и  $0,07 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  соответственно).

Результаты различных определений температуры плавления Li<sub>2</sub>O весьма противоречивы:  $1848^{\circ}\text{K}$  [4053] и  $1700 \pm 15^{\circ}\text{K}$  [927 и 17]; причины имеющихся расхождений остаются невыясненными. В Справочнике принимается значение  $1700^{\circ}\text{K}$ , поскольку оно получено в единственной работе [17] по измерению энтальпии жидкого Li<sub>2</sub>O. Возможно, что оно занижено вследствие наличия влаги в исследованных образцах Li<sub>2</sub>O.

Теплота плавления окиси лития  $\Delta H_{1700} = 11,7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$  вычислена по значениям энтальпии твердого и жидкого Li<sub>2</sub>O в точке плавления, рассчитанным по принятым данным. Теплоемкость расплавленной Li<sub>2</sub>O при температуре до  $2000^{\circ}\text{K}$  равна  $24,0 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  по данным [17] (пять измерений энтальпии в интервале  $1723\text{—}1998^{\circ}\text{K}$ ). Это значение теплоемкости принималось также при расчете термодинамических функций выше  $2000^{\circ}\text{K}$ .

Значения термодинамических функций окиси лития в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}5300^{\circ}\text{K}$ , приведены в табл. 350 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 267.

<sup>1</sup> Так, например, при температуре плавления Li<sub>2</sub>O вычисленное по приведенному выше уравнению значение  $C_{p,1700}^{\circ} = 33,22 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  значительно превышает значение  $21,0 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , полученное по эмпирической закономерности [2363], и значения  $24,56$  и  $25,16 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ , вычисленные по уравнениям, предложенным в работах [31, 3712] соответственно.

<sup>2</sup> Авторы работы [17] допускают наличие в образце Li<sub>2</sub>O примесей гидроокиси лития, которая имеет значительно более низкую температуру плавления, чем Li<sub>2</sub>O.

Расхождения между термодинамическими функциями жидкого  $\text{Li}_2\text{O}$ , приведенными в данном и первом изданиях Справочника, составляют в значениях энтропии  $3,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , а в значении  $\Phi_{3000}^*$  —  $2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Это обусловлено существенным уточнением термодинамических функций жидкого  $\text{Li}_2\text{O}$  в результате измерения энтальпии и теплоты плавления окиси лития в работе Кандыбы, Кантор и др. [17].

**LiH.** Известна одна кубическая модификация гидрида лития (структурный тип NaCl).

Теплоемкость гидрида лития при низких температурах измерялась Гюнтером [1890] и Кострюковым [251]. На основании данных первой работы, в которой было проведено 10 измерений теплоемкости загрязненного образца LiH в интервале  $74\text{—}96^\circ \text{K}$  и при  $293^\circ \text{K}$ , Келли [2364] рекомендовал значение  $S_{298,15}^\circ = 5,9 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Тщательные измерения теплоемкости образца гидрида лития чистотой 99,8% (по активному водороду), выполненные в интервале  $3,7\text{—}295,5^\circ \text{K}$  Кострюковым, приводят к более низкому значению  $S_{298,15}^\circ = 4,79 \pm 0,03 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и к значению  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 903 \pm 5 \text{ кал/моль}$ , принятым в Справочнике.

Измерения энтальпии этого же образца LiH в интервале  $393\text{—}664^\circ \text{K}$  провели Родигина, Гомельский, Лугинина и Акчурина [33] с точностью  $\pm 0,1\%$ . Выведенное авторами работы [33] уравнение для теплоемкости LiH (см. табл. 266) было использовано<sup>1</sup> для расчета термодинамических функций твердого гидрида лития до температуры плавления LiH, равной, по данным Мессера и др. [2857],  $961 \pm 1^\circ \text{K}$ .

Теплота плавления гидрида лития, оцененная по термографическим данным (кривые нагревания и охлаждения), составляет  $7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$  [2857]. Теплоемкость жидкого гидрида лития оценена равной  $16 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Значения термодинамических функций гидрида лития в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}2500^\circ \text{K}$ , приведены в табл. 352 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 267.

Расхождения между значениями термодинамических функций гидрида лития, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, достигают около  $1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и обусловлены уточнением теплоемкости LiH при низких температурах [251] и энтальпии твердого LiH при высоких температурах [33, 2557].

**LiOH.** Гидроокись лития известна в виде тетрагональной модификации (структурный тип SnO). Имеется указание [450], что при  $686^\circ \text{K}$  гидроокись лития претерпевает фазовое превращение. Однако теплота этого превращения, по-видимому, мала, так как оно не было замечено при измерениях энтальпии LiOH и поэтому не учитывалось при расчете термодинамических функций LiOH.

Бауэр, Джонстон и Керр [685] измерили теплоемкость гидроокиси лития от  $16$  до  $302^\circ \text{K}$  и вычислили значения  $S_{298,15}^\circ = 10,231 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1772 \text{ кал/моль}$ . Экстраполяция теплоемкости ниже  $16^\circ \text{K}$  дает всего  $S_{16}^\circ = 0,028 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Энтальпия твердого и жидкого LiOH измерялась Шомейтом и Коэном [3712] ( $400\text{—}900^\circ \text{K}$ ). Уравнение для теплоемкости твердой LiOH (см. табл. 266), температура плавления  $744,3^\circ \text{K}$ , теплота плавления  $\Delta H_{744,3} = 5,01 \text{ ккал/моль}$  и значение теплоемкости жидкой LiOH  $C_p^\circ = 20,74 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  приняты по данным [3712]. Последнее значение использовалось при расчете термодинамических функций жидкого LiOH при температурах выше  $900^\circ \text{K}$ .

Значения термодинамических функций гидроокиси лития в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{—}3500^\circ \text{K}$ , приведены в табл. 354 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 267.

Таблицы термодинамических функций LiOH, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**LiF.** Известна кубическая модификация фтористого лития (структурный тип NaCl). Методом дифференциального термического анализа у LiF были обнаружены фазовые переходы

<sup>1</sup> В хорошем согласии с данными Родигиной и др. [33] находятся результаты измерений энтальпии гидрида лития, проведенные в интервале  $413\text{—}840^\circ \text{K}$  Лангом [2557], который рекомендовал для теплоемкости LiH линейное уравнение  $C_p = 3,82 + 11,42 \cdot 10^{-3} T$ .

при  $1035 \pm 5^\circ \text{ K}$  [231] и при  $1100^\circ \text{ K}$  [231, 324]. Теплоты этих превращений, по-видимому, невелики; они не были обнаружены при измерениях энтальпии и не учитывались при расчете термодинамических функций LiF.

Теплоемкость LiF при низких температурах измеряли Стрелков, Кострюков и Алиханянц [45] ( $18\text{--}300^\circ \text{ K}$ ), Клузиус, Гольдман и Перлик [1135] ( $18\text{--}273^\circ \text{ K}$ ), Клузиус и Эйхенауэр [1134] ( $10\text{--}111^\circ \text{ K}$ ), Джонс и Мартин [2297, 2785] ( $2\text{--}30^\circ \text{ K}$ ). Данные всех работ удовлетворительно согласуются между собой. В Справочнике принимаются значения  $S_{298,15}^\circ = 8,53 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1548 \text{ кал/моль}$ , найденные в работе [45]<sup>1</sup> (экстраполяция теплоемкости ниже  $16,75^\circ \text{ K}$  приводит к значению  $S_{16,75}^\circ = 0,0032 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ )<sup>2</sup>.

Для теплоемкости твердого LiF выше  $298^\circ \text{ K}$  приняты данные, полученные Дугласом и Дивером [1388], которые провели 40 измерений энтальпии от  $298^\circ \text{ K}$  до температуры плавления  $1121,3^\circ \text{ K}$  ( $\pm 1^\circ \text{ K}$ ) и вывели пятичленное уравнение для теплоемкости (см. табл. 266). С этими данными согласуются результаты исследования Воскресенской, Соколова, Банашек и Шмидт [134], которые выполнили измерения истинной теплоемкости ( $318\text{--}658^\circ \text{ K}$ , 9 измерений) и энтальпии ( $298\text{--}1120^\circ \text{ K}$ , 14 измерений) и вывели следующие уравнения для теплоемкости LiF:

$$C_p^\circ = 10,32 + 3,90 \cdot 10^{-3} T - 1,36 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (318 - 658^\circ \text{ K}), \quad (\text{XXVIII.1})$$

$$C_p^\circ = 10,0 + 4,434 \cdot 10^{-3} T - 1,223 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (293 - 1121^\circ \text{ K}). \quad (\text{XXVIII.2})$$

Расхождения между значениями теплоемкости, вычисленными по этим уравнениям и по уравнению, полученному в работе [1388], не превышают 2%.

Теплота плавления LiF  $\Delta H_{1121,3} = 6470 \text{ кал/моль}$  принята в соответствии с данными [1388] ( $6471 \text{ кал/моль}$ ) и [134] ( $6477 \text{ кал/моль}$ ). Погрешность принятого значения не превышает  $10\text{--}20 \text{ кал/моль}$ .

Для теплоемкости расплавленного LiF получены значения  $15,17$  [134] ( $1123\text{--}1411^\circ \text{ K}$ ) и  $15,51 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [1388] ( $1121\text{--}1173^\circ \text{ K}$ ). Нами принято первое значение, поскольку оно основано на измерениях, проведенных в более широком интервале температур. Расхождение в 2% между приведенными выше значениями, по-видимому, связано с тем, что теплоемкость расплавленных неорганических веществ в области, примыкающей к точке плавления, несколько уменьшается с ростом температуры (см. ниже о теплоемкости расплавленного LiCl).

При оценке погрешностей термодинамических функций, вычисленных по принятым значениям термодинамических величин, необходимо учитывать, что, несмотря на некоторые расхождения в значениях теплоемкости твердого LiF, полученных в работах [1388, 134] и обусловленных в основном различием методов обработки опытных данных, значения  $H_{1121,3}^\circ - H_{298,15}^\circ$  практически совпадают, а значения  $S_T^\circ$  и  $\Phi_T^*$  расходятся менее чем на  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Это значение может характеризовать точность значений  $\Phi_T^*$  при  $1000\text{--}1100^\circ \text{ K}$ . До  $1400\text{--}1500^\circ \text{ K}$  возможные погрешности в значении  $\Phi_T^*$  увеличиваются медленно (до  $\pm 0,15\text{--}0,2$ ), а при более высоких температурах, когда для расчета приходится использовать значения теплоемкости, полученные оценкой, погрешности в термодинамических функциях LiF быстро растут и составляют  $0,4$  и  $1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_{2000}^*$  и  $\Phi_{3000}^*$ .

Значения термодинамических функций фтористого лития в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15\text{--}3400^\circ \text{ K}$ , приведены в табл. 356 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 267.

Таблицы термодинамических функций LiF, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

<sup>1</sup> Расчет  $S_{298,15}^\circ$  для LiF по данным [1135] приводит к значениям (в  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ )  $8,37$  [3508],  $8,53$  [134],  $8,52$  [1388] и  $8,50 \pm 0,05$  [2494]. Рекомендация Келли [2364]  $S_{298,15}^\circ = 8,32 \pm 0,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  ошибочна, так как основана на данных предварительного сообщения Клузиуса [1132], относящихся к теплоемкости LiF при постоянном объеме.

<sup>2</sup> По данным [2785] при  $T < 20^\circ \text{ K}$  характеристическая температура Дебая LiF равна  $737 \pm 9^\circ \text{ K}$ , что приводит к  $S_{16,75}^\circ = 0,0036 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

**LiCl.** Структура LiCl, так же как и LiF, относится к структурному типу NaCl.

Шерли [37086] провел тщательные измерения теплоемкости LiCl в интервале 14—320° К и вычислил значения  $S_{298,15}^{\circ} = 14,17 \pm 0,02$  кал/моль·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2224$  кал/моль; экстраполяция теплоемкости ниже 14° К приводит к значению  $S_{14}^{\circ} = 0,016$  кал/моль·град<sup>1</sup>.

Родигина, Гомельский и Лугинина [32, 349] провели 39 измерений энтальпии твердого LiCl (367—878° К) и 10 измерений энтальпии жидкого LiCl (883—1075° К) и вывели уравнения для теплоемкости LiCl (см. табл. 266), а также определили значение теплоты плавления  $\Delta H_{883} = 4,67 \pm 0,1$  ккал/моль при  $T_m = 883^{\circ}$  К<sup>2</sup>.

Теплоемкость жидкого LiCl, согласно данным [32], с ростом температуры уменьшается от  $C_{p883}^{\circ} = 15,11$  до  $C_{p1100}^{\circ} = 14,83$  кал/моль·град. Выше 1100° К для теплоемкости расплавленного LiCl принимается постоянное значение  $C_{p1100}^{\circ} = 14,83$  кал/моль·град.

Значения термодинамических функций хлористого лития в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3200° К, приведены в табл. 358 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 267.

Термодинамические функции LiCl, приведенные в первом издании Справочника, вычислялись на основании приближенных оценок термодинамических величин и отличаются от помещенных в настоящем издании (табл. 358 (II)) на 2—3 кал/моль·град.

Таблица 267

Погрешности (в кал/моль·град) значений  $\Phi_T^*$  лития [и его соединений] в твердом и жидком состояниях

| T° К | Li   | Li <sub>2</sub> O | LiH   | LiOH  | LiF   | LiCl  |
|------|------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 298  | ±0,2 | ±0,03             | ±0,03 | ±0,05 | ±0,05 | ±0,03 |
| 1000 | ±0,3 | ±0,1              | ±0,1  | ±0,1  | ±0,10 | ±0,1  |
| 1500 | ±0,4 | ±0,2              | ±0,7  | ±0,5  | ±0,2  | ±0,3  |
| 2000 | ±0,6 | ±0,4              | ±1,2  | ±1,0  | ±0,4  | ±0,6  |
| 3000 | ±1,0 | ±1,2              | —     | ±2,0  | ±1,0  | ±1,2  |

#### § 114. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием лития является **Li (крст.)**.

**Li (газ).** Давление насыщенных паров лития измерялось эффузионным методом Льюисом [2605] (852—926,5° К), Богро [858] (732—845° К) и Мошера [2814] (735—925° К), а также методом определения температуры кипения Хартманном и Шнейдером [1967] (1204—1353° К). Найденные Льюисом [2605] давления паров лития сильно завышены (в 3—4 раза) по сравнению с данными других авторов, а данные Богро [858] имеют большой разброс и неправильный ход изменения давления насыщенных паров с температурой. Вычисление теплоты сублимации лития при 0° К с учетом образования в парах лития молекул Li<sub>2</sub> приводит к следующим значениям (в ккал/г-атом): 38,00 ± 0,05 [1967], 38,1 ± 0,2 [2814] и 38,5 ± 0,4 [858].

<sup>1</sup> Выполненные ранее Слономом и Хюттигом [3766] измерения средней теплоемкости LiCl в интервале 85—270° К неточны и приводят к низкому значению энтропии ( $S_{298,15}^{\circ} = 12,3$  кал/моль·град). Келли [2364] вычислил величину  $S_{298,15}^{\circ} = 13,9 \pm 0,5$  кал/моль·град на основании теплоты и изобарного потенциала образования LiCl.

<sup>2</sup> Дворкин и Бредиг [1431] получили для теплоты плавления LiCl близкое значение  $\Delta H_m = 4,76 \pm 0,1$  ккал/моль. Значение  $\Delta H_m = 3,85 \pm 0,15$  ккал/моль, определенное Блан [838а] криометрическим методом, ошибочно.

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации лития, среднее между двумя первыми значениями:

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Li, крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(\text{Li, газ}) = 38,05 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом.}$$

Принятое значение совпадает с рекомендациями Эванса и др. [1513] и Сталла и Зинке [3894]<sup>1</sup>.

**Li<sup>+</sup> (газ).** Значение потенциала ионизации атомарного лития  $43487,19 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(\text{Li}) = 124,341 \text{ ккал/г-атом,}$$

принято в соответствии с рекомендацией Мур [2941]. Погрешность этого значения составляет около  $1 \text{ ккал/г-атом}$ . Принятому значению потенциала ионизации соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Li}^+, \text{газ}) = 162,391 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом.}$$

**Li<sub>2</sub> (газ).** На основании графической экстраполяции колебательных уровней возбужденного состояния  $B^1\Pi$ , в котором молекула  $\text{Li}_2$  диссоциирует на  $\text{Li}(^2S) + \text{Li}(^2P)$ , Лумис и Нусбаум [2647] предложили значение  $D_0(\text{Li}_2) = 1,14 \pm 0,05 \text{ эв}$  ( $26,29 \pm 0,69 \text{ ккал/моль}$ ). При помощи более сложных форм графической экстраполяции Гейдон [141] на основании результатов измерений тех же авторов получил более низкое значение  $D_0(\text{Li}_2) = 1,12 \pm 0,05 \text{ эв}$  ( $25,83 \pm 1,15 \text{ ккал/моль}$ ). Поскольку в возбужденных состояниях потенциальные кривые могут иметь небольшие максимумы, действительное значение энергии диссоциации  $\text{Li}_2$  может оказаться меньше значения, соответствующего пределу схождения полос. На основании этих соображений Гейдон в последнем издании своей монографии [1668] рекомендует  $D_0(\text{Li}_2) = 1,10 \pm 0,05 \text{ эв}$  ( $25,34 \pm 1,15 \text{ ккал/моль}$ ).

Льюис [2605] исследовал равновесие реакции



методом молекулярного пучка и на основании полученных данных нашел  $D_0(\text{Li}_2) = 23,4 \pm \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ . В монографии Герцберга [2020] и в справочнике [649] рекомендуется значение  $23,75 \text{ ккал/моль}$  со ссылкой на работу Льюиса [2605]. Эванс и др. [1513] на основании результатов измерений Льюиса [2605] вычислили  $D_0(\text{Li}_2) = 25,68 \pm 0,15 \text{ ккал/моль}$ . Однако окончательно Эванс и др. рекомендовали значение  $D_0(\text{Li}_2) = 25,76 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$  — среднее между вычисленным ими по данным Льюиса и устаревшим значением  $25,83 \pm \pm 1,15 \text{ ккал/моль}$ , вычисленным Гейдоном [141].

Анализ результатов работы Льюиса [2605] показывает, что равновесие реакции (XXVIII.3) измерено им достаточно точно<sup>2</sup>, однако измеренные в этой же работе и использованные в последующих расчетах значения давлений насыщенных паров лития ошибочны (см. стр. 879). Пересчет данных Льюиса при помощи принятых в Справочнике значений давлений паров лития приводит к  $D_0(\text{Li}_2) = 25,54 \pm 0,12 \text{ ккал/моль}$ .

В Справочнике принимается округленное значение

$$D_0(\text{Li}_2) = 25,5 \pm 0,2 \text{ ккал/моль.}$$

Этому значению соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{Li}_2, \text{газ}) = 50,6 \pm 0,25 \text{ ккал/моль.}$$

**LiO (газ).** Бруэр и Маргрейв [928] на основании результатов исследования давления паров окиси лития (см. стр. 882) нашли  $D_0(\text{LiO}) < 93 \text{ ккал/моль}$ . Эти же авторы, полагая, что энергия диссоциации  $\text{LiO}$  на ионы равна среднему из соответствующих значений для  $\text{LiF}$  и  $\text{LiCl}$ , вычислили  $D_0(\text{LiO}) = 97 \text{ ккал/моль}$ . Пересчет этого значения с использова-

<sup>1</sup> Уточнение теплоемкости лития при низких температурах в работе [2786] (см. стр. 875), опубликованной после окончания работы над данной главой, приводит к некоторому изменению значений теплоты сублимации лития, а именно к значениям (в  $\text{ккал/г-атом}$ ):  $37,8$  [1967],  $38,0$  [2814] и  $38,3$  [858].

<sup>2</sup> Данные Льюиса подтверждены работами Мейснера и Шеффера [2846, 2847].

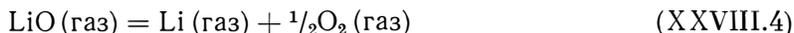
нием принятых в настоящем Справочнике значений энергии диссоциации и сродства к электрону приводит к значительно меньшему значению  $D_0(\text{LiO}) = 73 \text{ ккал/моль}$ .

Приближенная оценка энергии диссоциации LiO, основанная на соотношении

$$\frac{D_0(\text{LiO})}{D_0(\text{Li}_2\text{O})} = \frac{D_0(\text{OH})}{D_0(\text{H}_2\text{O})},$$

приводит к  $D_0(\text{LiO}) = 79 \text{ ккал/моль}$ .

Беркович, Чупка, Блю и Маргрэй в [758] провели масс-спектрометрическое исследование состава продуктов испарения окиси лития. Используя в качестве стандарта вычисленные на основании термодинамических данных парциальные давления атомов лития и молекул кислорода над окисью лития, авторы работы [758] нашли коэффициенты, необходимые для определения парциального давления LiO по измеренному ионному току  $\text{LiO}^+$ . На основании вычисленных таким образом значений константы равновесия (1346—1470° K)



и оцененных самими авторами работы [758] значений термодинамических функций LiO было найдено, что теплота этой реакции составляет  $\Delta H_0 = 24,1 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0(\text{LiO}) = 83 \text{ ккал/моль}$ . В примечании к своей работе [758] авторы использовали данные Акишина и Рамбиди [64] по электронографическому исследованию строения молекулы  $\text{Li}_2\text{O}$ . Вычисленные на основании этих данных уточненные значения термодинамических функций привели к  $\Delta H_0 = 22,5 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0(\text{LiO}) = 81,5 \text{ ккал/моль}$ .

Пересчет экспериментальных данных, полученных Берковичем и др. [758], с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических свойств лития и его кислородных соединений<sup>1</sup> привел к  $\Delta H_0 = 19,7 \text{ ккал/моль}$  и  $D_0(\text{LiO}) = 78,7 \text{ ккал/моль}$ . Расхождение с результатами расчетов Берковича и др. [758] объясняется главным образом различием термодинамических функций LiO (см. стр. 872).

Беркович и др. [758] полагают, что полученное ими значение  $D_0(\text{LiO})$  может оказаться несколько завышенным вследствие образования части ионов  $\text{LiO}^+$  в результате диссоциации  $\text{Li}_2\text{O}$  при ионизации. В Справочнике принимается значение

$$D_0(\text{LiO}) = 78 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Принятому значению соответствует

$$\Delta H_f^0(\text{LiO, газ}) = 19,037 \pm 5,0 \text{ ккал/моль}.$$

**Li<sub>2</sub>O (крист.).** Наиболее надежным путем определения теплоты образования кристаллической окиси лития является измерение теплот растворения окиси лития и металлического лития в воде. Теплота растворения лития в воде обсуждается в разделе по выбору теплоты образования кристаллической гидроксиды лития (см. стр. 884).

Теплота растворения окиси лития в воде измерялась Бекетовым [87] и Форкраном [1580]. Недостаточная чистота исходных образцов окиси лития и отсутствие достаточно подробного описания экспериментальной методики снижают ценность этих работ.

Более точное измерение теплоты растворения окиси лития в воде было проведено Колесовым, Скуратовым и Зайкиным [235, 40]. Эти авторы нашли  $\Delta H_{298,15} = -31,74 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$  (бесконечное разбавление), чему соответствует

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298,15}(\text{Li}_2\text{O, крист.}) = -142,8 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}.$$

Это значение принимается в Справочнике.

**Li<sub>2</sub>O (газ).** Давления паров окиси лития измерялись в МГУ под руководством Я. И. Герасимова и Ан. Н. Несмеянова [13]. Несмеянов и Белых [13, 309, 315] использовали интегральный вариант эффузионного метода (1383—1506° K), а Евсеев и Пожарская [13] опреде-

<sup>1</sup> Расчет парциальных давлений лития и кислорода над  $\text{Li}_2\text{O}$ , основанный на принятых в Справочнике термодинамических свойствах соединений лития, привел к значениям, которые на 7% меньше вычисленных в работе [758]. Соответствующая разность была учтена при проведении расчетов, так как в работе [758] парциальные давления лития и кислорода были использованы при вычислении давлений LiO.

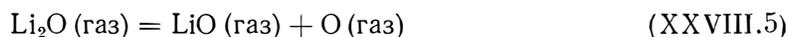
ляли изменение веса эффузионного сосуда (1337—1513° К). Сравнение найденных в работе [13] давлений насыщенных паров окиси лития с вычисленными на основании термодинамических данных парциальными давлениями атомарного лития над окисью лития показывает, что в условиях опытов [13] около 10% окиси лития в парах диссоциирует на атомы. Вычисленные с учетом диссоциации значения теплоты сублимации окиси лития составляют по данным Ан. Н. Несмеянова и Белых  $98,1 \pm 0,3$  ккал/моль, а по данным Евсева и Пожарской  $98,5 \pm 0,7$  ккал/моль.

В работе Бруэра и Маргрейва [928] измерения давления паров окиси лития также производилось эффузионным методом (1541—1669° К). Авторы работы [928] обнаружили, что скорость испарения окиси лития, регистрируемая по общей потере веса эффузионного сосуда, в 20—25 раз больше вычисленной на основании собранного на мишени количества лития. Сравнение вычисленных по этим данным значений давления насыщенных паров окиси лития с парциальными давлениями паров атомарного лития над окисью лития показывает, что если основываться на измерениях общей потери веса, то основным продуктом испарения должна быть окись лития с теплотой сублимации  $101,2$  ккал/моль; если же основываться на измерениях количества лития, собранного на мишени, то основными продуктами испарения должны быть атомарный литий и кислород. Бруэр и Маргрейв не приводят объяснения этого противоречия. Нужно отметить, что соотношение между литием и кислородом в конденсате, найденное этими авторами, изменялось от опыта к опыту в широких пределах (от 4 до 1), что также не могло быть объяснено.

Авторы работы [928] пытались выяснить вопрос об основном продукте испарения окиси лития специальным исследованием летучести окиси лития в токе аргона и кислорода<sup>1</sup>. При этом не было обнаружено заметного уменьшения летучести окиси лития в токе кислорода. Однако сильное влияние паров воды на летучесть окиси лития и трудность получения действительно сухих газов привели к большому разбросу результатов, и авторы работы [928] не смогли сделать окончательный вывод о характере основного продукта испарения окиси лития в нейтральных условиях.

Беркович, Чупка, Блю и Маргрейв [758] определили состав и нашли парциальные давления продуктов испарения окиси лития, используя масс-спектрометрический метод (см. стр. 881). Авторы [758] нашли, что основные продукты испарения окиси лития — атомарный литий и кислород и что содержание молекул  $\text{Li}_2\text{O}$  в парах составляет около 10%. Основываясь на зависимости ионного тока  $\text{Li}_2\text{O}^+$  от температуры, Беркович и др. нашли, что  $\Delta H_{s_{1391}}(\text{Li}_2\text{O}, \text{ крист.}) = 108,3$  ккал/моль и  $\Delta H_{s_0} = 115,9$  ккал/моль. Расчет теплоты сублимации окиси лития, основанный на значениях парциальных давлений паров  $\text{Li}_2\text{O}$ , привел к  $\Delta H_{s_0} = 103,7$  ккал/моль. При выполнении этих расчетов авторы [758] использовали оцененные значения термодинамических функций окиси лития. Работа Акишина и Рамбиди [64] позволила авторам работы [758] уточнить значения термодинамических функций соединений лития, что привело к несколько большему значению теплоты сублимации  $\Delta H_{s_0}(\text{Li}_2\text{O}) = 106,1$  ккал/моль. Однако и после этого уточнения термодинамические функции  $\text{Li}_2\text{O}$ , вычисленные в работе [758], содержали значительные ошибки, так как в расчете были использованы неверные значения основных частот молекул  $\text{Li}_2\text{O}$  (см. стр. 868). Расчет теплоты сублимации  $\text{Li}_2\text{O}$  по данным работы [758] с использованием термодинамических функций, вычисленных в настоящем Справочнике, приводит к  $\Delta H_{s_0} = 114,2$  ккал/моль (по зависимости ионного тока  $\text{Li}_2\text{O}^+$  от температуры) и  $\Delta H_{s_0} = 109,6 \pm 0,3$  ккал/моль (по значениям парциального давления  $\text{Li}_2\text{O}$  в парах). Значение, вычисленное с использованием парциального давления  $\text{Li}_2\text{O}$ , является более точным.

Бруэр и Маргрейв [928] отметили, что система литий — кислород вблизи состава, соответствующего  $\text{Li}_2\text{O}$ , имеет небольшую область гомогенности, что может внести погрешность в расчеты тепловых эффектов равновесий, включающих конденсированную фазу  $\text{Li}_2\text{O}$ . В работе Берковича и др. [758] приведены значения давлений паров  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$  и  $\text{O}$  при 1400° К. Эти данные позволяют рассчитать тепловой эффект реакции



<sup>1</sup> Уменьшение летучести окиси лития в присутствии кислорода означало бы, что испарение происходит в основном в виде атомов лития.

и соответствующее ему значение теплоты сублимации окиси лития  $\Delta H_{s_0} = 110$  ккал/моль, не зависящее от состава конденсированной фазы. Это значение находится в хорошем соответствии с вычисленным из равновесия реакции испарения окиси лития. Таким образом существование области гомогенности, по-видимому, не сказывается сколько-нибудь заметно на испарении окиси лития.

Расхождение между значениями теплоты сублимации окиси лития полученными эффузионным и масс-спектрометрическим методами, превышает обычные случайные погрешности этих методов. Масс-спектрометрические измерения более надежны, так как отнесение результатов измерений к  $\text{Li}_2\text{O}$ , Li и т. п. в этом случае не внушает сомнений. Кроме того, основной качественный результат масс-спектрометрического исследования [758] — преобладание в парах окиси лития элементарного лития — бесспорен, а для объяснения результатов эффузионных измерений необходимо принять, что основным компонентом пара является  $\text{Li}_2\text{O}$ .

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации окиси лития

$$\Delta H_{s_0}(\text{Li}_2\text{O}, \text{крис.}) = 110 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

к которому соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{Li}_2\text{O}, \text{газ}) = -31,311 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{Li}_2\text{O}) = 166,398 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

**LiH (крис.).** Теплота растворения кристаллического гидрида лития в воде, необходимая для вычисления его теплоты образования, измерялась Гунтцем [1900], Мёрсом [2932] и Мессером, Фазолино и Талмейером [2859]. В этих работах были получены значения соответственно  $-31,96$ ;  $-31,62$  и  $-31,76 \pm 0,10$  ккал/моль (все значения пересчитаны к бесконечному разбавлению [2859]). Наиболее точно значение, полученное Мессером и др. [2859]. На основании этого значения и теплоты растворения Li в воде, найденной этими же авторами (см. ниже), в Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{LiH}, \text{крис.}) = -21,34 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}^1.$$

**LiH (газ).** Энергия диссоциации LiH оценивалась Гейдоном [1668] и Герцбергом [2020] на основании различных экстраполяций колебательных уровней состояний  $X^1\Sigma$  и  $A^1\Pi$  и была принята равной  $57,7$  ккал/моль. Близкое значение было получено в работе Клемперера [2439] при помощи оценки константы равновесия диссоциации гидрида лития по интенсивности инфракрасного спектра LiH.

Веласко [4076] определил энергию диссоциации LiH на основании анализа вращательной структуры полос системы  $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ . Поскольку обрыв вращательной структуры в разных ветвях полос наблюдался при одном и том же значении  $J$ , а с ростом  $v'$  максимальное значение  $J$  уменьшается, автор работы [4076] приписал обрыв наличию преддиссоциации при вращении в состоянии  $B^1\Pi$  и определил энергию диссоциационного предела состояния  $B^1\Pi$  равной  $34\,495 \pm 2$  см<sup>-1</sup>. Поскольку диссоциационный предел этого состояния молекулы LiH соответствует  $\text{Li}(2p^2P) + \text{H}(1s^2S)$ , энергия диссоциации гидрида лития равна  $34\,495 - 14\,904 = 19\,591$  см<sup>-1</sup>, или

$$D_0(\text{LiH}) = 56,015 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}.$$

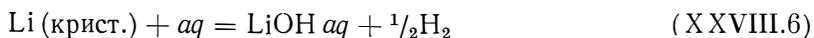
Принятому значению энергии диссоциации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{LiH}, \text{газ}) = 33,667 \pm 0,1 \text{ ккал/моль},$$

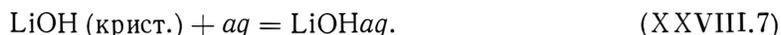
$$\Delta H_{s_0}(\text{LiH}, \text{крис.}) = 53,809 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}.$$

<sup>1</sup> В работе Ганна и Грина [1887], опубликованной после завершения работы над материалами настоящей главы, были заново измерены теплоты растворения лития в воде (см. стр. 884) и гидрида лития в воде ( $-31,597 \pm 0,018$  ккал/моль, пересчитано к бесконечному разбавлению). Найденным авторами работы [1887] значениями теплот этих реакций соответствует значение теплоты образования гидрида лития  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -21,666 \pm 0,026$  ккал/моль, значительно превышающее принятое в Справочнике.

**LiOH (крист.).** Теплота образования кристаллической гидроокиси лития может быть вычислена из цикла, в который входят теплоты растворения металлического лития [3981, 1900, 4391, 2932]



и гидроокиси лития [1580, 1581, 4033, 4032]



Россини и др. [3493, 3495, 813, 3508] пересчитали результаты этих работ, привели их к стандартным условиям и получили значение  $\Delta H_{298,15}$  реакции (XXVIII.6), равное  $-53,194$  ккал/моль, и реакции (XXVIII.7), равное  $-5,061$  ккал/моль в (обоих случаях теплоты отнесены к бесконечному разбавлению). Этим значениям соответствует теплота образования кристаллической гидроокиси лития  $\Delta H_{298,15}^{\circ} = -116,45$  ккал/моль.

Джонстон и Бауэр [2269] провели более точный пересчет результатов измерений Мёрса [2932], Форкрана [1581] и Уэда [4033, 4032] и нашли для теплового эффекта реакции (XXVIII.6) значение, равное  $-53,349$  ккал/моль, а для реакции (XXVIII.7), равное  $-5,077$  ккал/моль (пересчитано к  $298,15^{\circ}$  К по теплоемкости компонентов, взятым по Джонстону и Бауэру, и к бесконечному разбавлению по данным [3508]). По этим данным Джонстон и Бауэр вычислили значение  $\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{LiOH, крист.}) = -116,589 \pm 0,090$  ккал/моль.

Поповым, Скуратовым, Колесовым и Зайкиным [235, 27, 40] был выполнен пересчет данных Гунтца [1900], Жуковского [4391] и Мёрса [2932] по теплоте растворения лития в воде. При помощи наиболее достоверных литературных данных [3508, 1871] по теплоемкости компонентов реакции (XXVIII.6) было вычислено значение ее теплового эффекта, равное  $-53,17 \pm 0,2$  ккал/моль.

В работе Мессера, Фазолино и Талмейера [2859] было проведено новое определение теплоты растворения металлического лития в воде и получено значение теплового эффекта реакции (XXVIII.6), равное  $-53,10 \pm 0,11$  ккал/моль, хорошо совпадающее с результатом пересчета [235, 27, 40] данных предыдущих работ.

Принятое в Справочнике значение теплоты образования кристаллической гидроокиси лития

$$\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{LiOH, крист.}) = -116,34 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$$

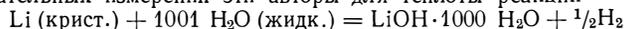
вычислено на основании данных [2859] по тепловому эффекту реакции (XXVIII.6)<sup>1</sup> и данных [2269] по тепловому эффекту реакции (XXVIII.7)<sup>2</sup>.

В работах [2288, 685, 2269, 1352, 1853] исследовалось равновесие



Наиболее точны, по-видимому, данные Грегори и Мор [1853]. Пересчет найденных ими констант равновесия с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических функций компонентов реакции приводит к значению теплоты этой реакции  $\Delta H_{298,15} = 32,65$  ккал, что соответствует теплоте образования  $\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{LiOH, крист.}) = -116,6$  ккал/моль. Это значение совпадает с точностью до возможных ошибок с принятым в Справочнике.

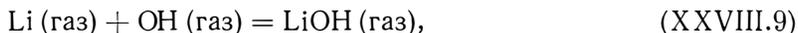
<sup>1</sup> После завершения работы над материалами настоящей главы была опубликована работа Ганна и Грина [1887], в которой было выполнено еще одно определение теплоты растворения металлического лития в воде. В результате весьма тщательных измерений эти авторы для теплоты реакции



получили значение  $-53,142 \pm 0,019$  ккал/моль. Этому значению соответствует тепловой эффект реакции (XXVIII.6), равный  $-53,263 \pm 0,019$  ккал/моль (при пересчетах использованы значения теплот разведения из работы [3508]). Расхождение между этим значением и принятым в Справочнике лежит в пределах возможных ошибок.

<sup>2</sup> В работе Решетникова [3446], опубликованной после окончания работы над материалами данной главы, приведены результаты измерений теплоты растворения LiOH. По его данным теплота растворения LiOH составляет  $\Delta H_{298,15} = -5,47 \pm 0,007$  ккал/моль (концентрация LiOH · 400 H<sub>2</sub>O). Пересчет этого значения к бесконечному разбавлению, основанный на данных из справочника [3508], дал  $\Delta H_{298,15} = -5,622$  ккал/моль. На основании этих и других данных Колесов и Скуратов [18] считают, что тепловой эффект реакции (XXVIII.7) составляет  $-5,0 \pm 0,5$  ккал/моль. Это значение совпадает в пределах погрешности с принятым в настоящем Справочнике ( $-5,077$  ккал/моль).

**LiOH (газ).** Значение теплоты образования гидроокиси лития в газообразном состоянии может быть вычислено на основании измерений констант равновесия некоторых реакций. Смит и Сагден [3782] при изучении ионизации, возникающей при введении в водородо-воздушное пламя солей щелочных металлов, установили, что концентрация электронов в пламени ниже величины, вычисленной в предположении о том, что литий присутствует в пламени только в виде атомов и ионов  $\text{Li}^+$ . Полагая, что это уменьшение концентрации электронов и соответственно концентрации атомов лития происходит вследствие реакции



Смит и Сагден нашли значение константы равновесия этой реакции и ее тепловой эффект, равный  $-102$  ккал/моль. Пересчет полученных в работе [3782] данных с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических величин приводит к значению теплоты реакции (XXVIII.9), равному  $\Delta H_0 = -98$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_0(\text{LiOH, газ}) = -51$  ккал/моль. Точность определения этой величины снижается возможностью протекания побочных реакций, уменьшающих количество атомов лития в продуктах сгорания.

Беркович, Меши и Чупка [758а] исследовали масс-спектрометрическим методом реакцию



Окись лития нагревалась ( $1100-1400^\circ \text{K}$ ) в эффузионном сосуде, в который вводились пары воды (давление  $0,04$  и  $0,16$  мм Hg). В парах были обнаружены молекулы  $\text{LiOH}$ ,  $(\text{LiOH})_2$  и  $(\text{LiOH})_3$ . Основным компонентом пара оказалась  $\text{LiOH}$ . Парциальное давление  $(\text{LiOH})_2$  примерно в  $40$  раз, а  $(\text{LiOH})_3$  — в  $1000$  раз меньше парциального давления  $\text{LiOH}$ . По зависимости константы равновесия реакции (XXVIII.10) от температуры было найдено [758а] значение ее теплового эффекта  $\Delta H_{1300} = 78 \pm 3$  ккал/моль, или  $\Delta H_0 = 83,7$  ккал/моль, которому соответствует  $\Delta H^\circ f_0(\text{LiOH, газ}) = -57,4 \pm 1,5$  ккал/моль.

Используя вычисленные ими значения термодинамических функций компонентов реакции и измеренные константы равновесия реакции (XXVIII.10), Беркович и др. нашли значения теплового эффекта этой реакции  $\Delta H_{1300} = 80 \pm 2$  ккал/моль или  $\Delta H_0 = 85,7$  ккал/моль, что дает  $\Delta H^\circ f_0(\text{LiOH, газ}) = -56,3 \pm 1,0$  ккал/моль. Расчет с использованием принятых в Справочнике значений термодинамических функций привел к  $\Delta H_0 = 87,3$  ккал/моль и  $\Delta H^\circ f_0(\text{LiOH, газ}) = -55,6$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение

$$\Delta H^\circ f_0(\text{LiOH, газ}) = -56,5 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

среднее между двумя значениями, вычисленными по результатам измерений Берковича, Меши и Чупки [758а]. Принятому значению соответствуют

$$D_0(\text{LiOH}) = 205,169 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{S_0}(\text{LiOH, крист.}) = 58,473 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

**LiF (крист.).** Теплота нейтрализации раствора гидроокиси лития плавиковой кислотой измерялась Петерсенем [3227], который нашел  $\Delta H_{292} = -16,4$  ккал/моль (конечная концентрация  $\text{LiF} \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ ). Относительно высокая конечная концентрация раствора приводила к осаждению фторида лития, что затрудняло измерения в конечном периоде калориметрического опыта и определение поправки на теплообмен. Кроме того, чистота использованных Петерсенем исходных растворов вызывает сомнение.

Поповым, Скуратовым и Колесовым [27, 234а] было проведено более точное определение теплоты нейтрализации плавиковой кислоты раствором гидроокиси лития (небольшой избыток). После внесения поправки на примеси в исходном растворе гидроокиси лития ( $0,5\%$  NaOH), авторами работы [27] была найдена  $\Delta H_{294,6} = -16,45 \pm 0,03$  ккал/моль (конечная концентрация раствора  $\text{LiF} \cdot 3800 \text{H}_2\text{O}$ ).

Авторами работ [27, 234а] была также измерена адиабатным и диатермическим методами теплота растворения кристаллического фтористого лития в воде. Оба метода дали совпадающие значения  $\Delta H_{294,6} = 1,25 \pm 0,02$  ккал/моль (разбавление  $\text{LiF} \cdot 3800 \text{H}_2\text{O}$ ). Ранее теплота растворения фтористого лития измерялась Форкраном [1582] и Капустинским и Стахановой [212]. В работе Форкрана была найдена  $\Delta H = 1,04$  ккал/моль; при этом, однако.

остаётся неясным ряд важных деталей эксперимента. Капустинским и Стахановой получено значение  $\Delta H_{298,15} = 1,33$  ккал/моль (бесконечное разбавление). Пересчет к разбавлению  $\text{LiF} \cdot 3800 \text{H}_2\text{O}$  приводит к значению, совпадающему с точностью до ошибок эксперимента со значением из работ [27, 234a]. На основании теплоты растворения и нейтрализации из работ Попова, Скуратова и Колесова [27, 234a] (поправка на приведение к  $25^\circ \text{C}$  относительно мала и может не учитываться [27]) в Справочнике принимается

$$\Delta H_{298,15}^\circ(\text{LiF, крист.}) = -146,4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Величина предполагаемой погрешности определяется в первую очередь неточностью значения теплоты образования фтористого водорода.

**LiF (газ).** В табл. 268 приведены результаты вычисления теплоты сублимации фтористого лития на основании измерений давления его насыщенного пара. При проведении таких расчетов необходимо учитывать сложный состав насыщенного пара. Несмотря на то, что ассоциация молекул галогенидов щелочных металлов в парах исследовалась в многочисленных работах (см. [3469, 198, 3108, 2502, 3124, 2087, 2914, 1472, 62]), эта проблема до настоящего времени не может считаться решенной.

Эйзенштадт, Ротберг и Куш [1472] исследовали распределение скоростей молекул в молекулярном пучке фтористого лития и нашли, что при  $1127^\circ \text{K}$  пары содержат 56,2%  $\text{LiF}$ , 37,4%  $\text{Li}_2\text{F}_2$  и 6,4%  $\text{Li}_3\text{F}_3$ . Акишин, Горохов и Сидоров [62, 63] провели масс-спектрометрическое исследование паров  $\text{LiF}$  с использованием двойной эффузионной камеры и нашли, что при  $1098^\circ \text{K}$  пары состоят на 48,8% из  $\text{LiF}$ , на 35,6% из  $\text{Li}_2\text{F}_2$  и на 15,6% из  $\text{Li}_3\text{F}_3$  (расчеты проводились по методу, предложенному Милном [2921]). Основываясь на зависимости ион-

Таблица 268

Результаты вычисления теплоты сублимации  $\text{LiF}$

| Авторы                                      | Год  | Метод                    | Интервал температуры, $^\circ\text{K}$ | Число измерений | $\Delta H_{s0}(\text{LiF})^a$ , ккал/моль | $\frac{p_{\text{LiF}} \cdot 100\%}{p_{\text{LiF}} + p_{\text{Li}_2\text{F}_2}}$ | $\Delta H_{s0}(\text{LiF})^b$ , ккал/моль |
|---|------|--------------------------|--|-----------------|---|---|---|
| Варенберг, Шульц [4170] . . . . .           | 1921 | Кипения                  | 1626—1820                              | 5               | $63,6 \pm 0,2$                            | 75—80   | 64,7                                      |
| Руфф и др. [3562] . . .                     | 1922 | »                        | 1671—1939                              | 14              | $63,1 \pm 0,2$                            | 75—80   | 64,2                                      |
| Сенс, Стоун [3687] . . .                    | 1958 | Протока                  | 1124—1333                              | —               | 63,1                                      | 60—70   | 65,3                                      |
| Пью, Барроу [3344] . .                      | 1958 | Эффузионный <sup>в</sup> | 1001—1126                              | 68              | $64,1 \pm 0,3$                            | 57—63   | 65,4                                      |
| Эйзенштадт, Ротберг<br>Куш [1472] . . . . . | 1958 | Эффузионный              | 1072—1158                              | 6               | $66,7 \pm 0,3$                            | 59—63 <sup>г</sup>  | 67,8                                      |
| Евсеев и др. [182] . . .                    | 1959 | »                        | 926—1053                               | 12              | $61,0 \pm 0,2$                            | 40—43   | 63,4                                      |
| Акишин, Горохов, Сидоров [62, 63] . . . . . | 1959 | Масс-спектрометрический  | 1098                                   | —               | —   | 58  | 65,3                                      |

<sup>а</sup> В предположении отсутствия ассоциации паров фтористого лития.

<sup>в</sup> Вариант метода — метод закручивания.

<sup>б</sup> С учетом сложного состава паров фтористого лития.

<sup>г</sup> Найдено Эйзенштадтом, Ротбергом и Кушем [1472].

ных токов  $\text{LiF}^+$  и  $\text{Li}_2\text{F}_2^+$  от температуры, Акишин, Горохов и Сидоров вычислили значение теплоты сублимации фтористого лития в виде мономерных молекул  $\Delta H_{s0} = 65,3$  ккал/моль и энергию диссоциации димера на мономер  $D_0 = 58,7 + 2,7$  ккал/моль.

Для учета ассоциации паров фтористого лития в широком интервале температур авторы настоящего Справочника рассчитали константы равновесия диссоциации димера на мономер Термодинамические функции  $\text{Li}_2\text{F}_2$  (а также  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ) были вычислены для температур  $800—2000^\circ \text{K}$  в приближении модели гармонический осциллятор — жесткий

ротатор по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 269. Для молекул димеров в соответствии с данными Акишина и Рамбиди [65] была принята плоская ромбическая конфигурация и межатомные расстояния, приведенные в табл. 269. Частоты колебаний димеров были оценены, согласно Милну и Кубиччотти [2922], следующим образом: четыре валентные частоты приняты равными частоте колебаний молекулы мономера (с округлением), а для двух деформационных частот приняты значения, уменьшенные в три раза<sup>1</sup>. Вычисленные значения  $\Phi_T^*$  и энтальпии трех димеризованных газов приведены в табл. 270.

Наиболее надежные измерения давлений насыщенных паров фтористого лития были выполнены Сенсом и Стоуном [3687] и Пью и Барроу [3344]. На основании этих измерений и значений термодинамических функций  $\text{Li}_2\text{F}_2$ , предполагая, что в условиях опытов парциальное давление  $\text{Li}_3\text{F}_3$  составляет 15% от суммарного давления [62, 63], авторами Справочника было вычислено значение энергии диссоциации



равное 61 ккал/моль при 0° К. В пределах погрешности с этим значением согласуются значения 60,3;  $58,7 \pm 2,7$  и  $63,8 \pm 2,3$  ккал/моль, вычисленные по второму закону термодинамики в работах [1472, 62 и 2650], соответственно, и пересчитанные к 0° К. Милн и Кубиччотти [2922] в результате оценки этого значения с использованием ионной модели [3202] получили 54,2 ккал/моль.

Таблица 269

Значения молекулярных постоянных  $\text{Li}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ , принятые для расчета термодинамических функций

| Вещество                 | $\omega_1$ (4)   | $\omega_2$ (2) | $r_{M-X}$ | $r_{X-X}$ | $I_A I_B I_C$<br>10 <sup>-117</sup> (г·см <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> | $\sigma$ |
|--------------------------|------------------|----------------|-----------|-----------|---|----------|
|                          | см <sup>-1</sup> |                | Å         |           |   |          |
| $\text{Li}_2\text{F}_2$  | 900              | 300            | 1,68      | 2,67      | 367,7   | 4        |
| $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ | 660              | 220            | 2,17      | 3,68      | 5216  | 4        |
| $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ | 365              | 120            | 2,45      | 4,04      | 44210   | 4        |

Таблица 270

Термодинамические функции газообразных  $\text{Li}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  ( $\Phi_T^*$  в ккал/моль·град,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  в ккал/моль)

| T, °K | $\text{Li}_2\text{F}_2$ |                         | $\text{Li}_2\text{Cl}_2^a$ |                         | $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ |                         |
|-------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
|       | $\Phi_T^*$              | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | $\Phi_T^*$                 | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | $\Phi^*$                 | $H_T^\circ - H_0^\circ$ |
| 800   | 62,957                  | 11302                   | 69,163                     | 12266                   | 77,333                   | 13707                   |
| 1000  | 66,208                  | 15011                   | 72,670                     | 16092                   | 81,214                   | 17634                   |
| 1200  | 69,007                  | 18802                   | 75,655                     | 19934                   | 84,461                   | 21577                   |
| 1400  | 71,461                  | 22644                   | 78,252                     | 23864                   | 87,253                   | 25525                   |
| 1600  | 73,648                  | 26517                   | 80,550                     | 27787                   | 89,701                   | 29485                   |
| 1800  | 75,620                  | 30411                   | 82,611                     | 31714                   | 91,881                   | 33446                   |
| 2000  | 77,413                  | 34324                   | 84,478                     | 35656                   | 93,845                   | 37412                   |

<sup>a</sup> Термодинамические функции  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  вычислялись в работе [684a]. Полученные значения согласуются с приведенными в табл. 270 в пределах 1 ккал/моль·град.

<sup>1</sup> После окончания соответствующих расчетов авторам Справочника стали известны работы [684a, 756a], в которых были выполнены оценки постоянных молекул ряда димеров, а также работа [2443a], в которой в спектрах  $\text{Li}_2\text{X}_2$  наблюдались по две полосы, приписанные колебаниям  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ . Основные частоты, полученные в этих работах, существенно отличаются друг от друга, а также от принятых авторами Справочника.

Состав продуктов испарения фтористого лития, вычисленный в предположении, что энергия диссоциации димера равна  $61 \text{ ккал/моль}$  и содержание тримера при  $900\text{—}1300^\circ \text{ К}$  составляет  $15\%$  [62, 63], а при  $1600\text{—}1900^\circ \text{ К}$  — около  $5\%$ , приведен в предпоследнем столбце табл. 268. Как видно из этих данных, доля димера в парах фтористого лития понижается с повышением температуры от  $60\text{—}40\%$  (над твердым LiF) до  $20\%$  (над жидким LiF вблизи температуры кипения). В последнем столбце табл. 268 даны значения теплоты сублимации мономерных молекул LiF, вычисленные с учетом сложного состава паров.

Значения теплоты сублимации фтористого лития, вычисленные по данным, полученным в работах [3344, 3687, 3562, 4170, 62], находятся в удовлетворительном согласии и приводят к среднему значению  $\Delta H_{s_0} = 65 \text{ ккал/моль}$ .

В работе Эйзенштадта, Ротберга и Куша [1472] в первую очередь исследовался состав паров фтористого лития, а не их насыщенное давление. Полученные в этой работе значения давления паров, по-видимому, неточны, и рассчитанное по ним значение теплоты сублимации  $\Delta H_{s_0} = 67,8 \text{ ккал/моль}$  завышено, так же как и для некоторых других галогенидов щелочных металлов (см. NaF, KF). Причины, приведшие к тому, что давления насыщенных паров фтористого лития, полученные дифференциальным и интегральным вариантами диффузионного метода Евсеевым и др. [182], существенно превышают найденные другими авторами, остаются неясными.

В Справочнике для теплоты сублимации LiF принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{LiF, крист.}) = 65 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

которому соответствуют

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{LiF, газ}) = -80,801 \pm 1,1 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{LiF}) = 137,351 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}.$$

Пейдж и Сагден [3164] предприняли попытку определить энергию диссоциации молекулы LiF на основании изучения влияния добавок фтора на поглощение сантиметровых радиоволн в пламенах, содержащих литий. В этих условиях уменьшение затухания сантиметровых волн обусловлено образованием в пламени молекул LiF, а также ионов  $F^-$ . Пейдж и Сагден нашли значение  $D_0(\text{LiF}) = 141 \text{ ккал/моль}$ , однако это значение менее точное, чем вычисленное на основании теплоты образования и теплоты сублимации фтористого лития<sup>1</sup>.

**LiCl (крист.).** Анализ и пересчет многочисленных данных по теплоте нейтрализации растворов гидроокиси лития соляной кислотой и по теплоте растворения хлористого лития произведен Быховским, Россини и др. [3508, 813, 3493, 3494].

По этим данным было вычислено значение теплоты образования кристаллического хлористого лития —  $97,9 \text{ ккал/моль}$ . Пересчет этого значения с учетом принятой в Справочнике теплоты растворения лития в воде (см. стр. 884) приводит к значению —  $97,6 \text{ ккал/моль}$ .

Уэда [4033, 4032] исследовал э. д. с. элемента, включающего хлористый литий, и определил свободную энергию образования хлористого лития  $\Delta G_{298,1} = -91\,612 \text{ ккал/моль}$ . При помощи принятых в настоящем Справочнике значений энтропии хлористого лития, металлического лития и элементарного хлора было найдено, что эта величина соответствует теплоте образования  $\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{LiCl, крист.}) = -97,9 \text{ ккал/моль}$ .

При сжигании металлического лития в хлоре Х. Симонсен и У. Симонсен [3721] нашли теплоту образования хлористого лития  $\Delta H^{\circ}f_{258,15} = -94,8 \mp 0,6 \text{ ккал/моль}$ . Авторы работы [3721] считают, что соотношение между теплотами образования NaCl и LiCl и ионными радиусами соответствующих металлов подтверждает правильность найденного ими значения.

Причины расхождения между значениями, полученными различными методами, остаются неясными. В Справочнике принимается

$$\Delta H^{\circ}f_{298,15}(\text{LiCl, крист.}) = -97,6 \pm 0,5 \text{ ккал/моль},$$

поскольку оно получено более точным методом определения теплот растворения и подтверждается данными по э. д. с.

<sup>1</sup> В работе [1010a], появившейся после написания настоящей главы, на основании фотометрических измерений в пламенах было получено значение  $D_0(\text{LiF}) = 136 \pm 8 \text{ ккал/моль}$ , хорошо согласующееся с принятым в Справочнике.

**LiCl (газ).** Результаты расчетов теплоты сублимации хлористого лития на основании измерения давления его насыщенных паров приведены в табл. 271. В состав насыщенных паров хлористого лития, так же как и фтористого лития, входят ассоциированные молекулы.

Миллер и Куш [2914] исследовали распределение скоростей молекул в молекулярном пучке хлористого лития и нашли, что при 870° К в парах содержится 20,4% LiCl, 74,3% Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 5,3% Li<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Акишин, Горохов и Ходеев [3] провели масс-спектрометрическое исследование состава паров хлористого лития и подтвердили высокое содержание димера Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и тримера Li<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> в парах хлористого лития. В этой работе авторы использовали обычную эффузионную камеру, однако позже [62] они показали, что более точные результаты могут быть получены при помощи двойной эффузионной камеры. Поэтому результаты работы [3] нужно рассматривать как предварительные.

Таблица 271

Результаты вычисления теплоты сублимации LiCl<sup>a</sup>

| Авторы                   | Год  | Метод                   | Интервал температуры, °К | Число измерений | $\Delta H_{s0}(\text{LiCl})^b$ , ккал/моль | $\frac{p_{\text{LiCl}} \cdot 100\%}{p_{\text{LiCl}} + p_{\text{Li}_2\text{Cl}_2}}$ | $\Delta H_{s0}(\text{LiCl})^b$ , ккал/моль |
|--------------------------|------|-------------------------|--------------------------|-----------------|--|--|--|
| Нива [3097] . . . . .    | 1938 | Эффузионный             | 783—823                  | 5               | 48,3±0,1                                   | 14   | 52,0                                       |
| Несмеянов, Сазонов [314] | 1958 | »                       | 808—889                  | 19              | 49,3±0,1                                   | 19   | 52,6                                       |
| Миллер, Куш [2914] . .   | 1956 | »                       | 878—911                  | 3               | 49,9±0,1                                   | 28   | 52,3                                       |
| Кангро, Виккинг [2321] . | 1938 | Протока                 | 1133—1263                | 3               | 48,3±0,3                                   | 40   | 51,7                                       |
| Руфф, Мугдан [3562] . .  | 1921 | Кипения                 | 1318—1598                | 7               | 48,6±0,2                                   | 55   | 50,5                                       |
| Вартенберг, Шульц [4170] | 1921 | »                       | 1442—1657                | 12              | 49,7±0,2                                   | 65   | 51,1                                       |
| Акишин и др. [3] . . . . | 1958 | Масс-спектрометрический | 816—863                  | —               | —  | —  | 52,2                                       |

<sup>a</sup> Данные Майера [2744] (1154—1525° К), полученные статическим методом, резко отличаются от всех остальных данных и поэтому здесь не рассматриваются.

<sup>b</sup> В предположении отсутствия ассоциации паров хлористого лития.

<sup>в</sup> С учетом сложного состава паров хлористого лития.

Значение энергии диссоциации  $D_0 = 53$  ккал/моль и константы равновесия диссоциации димера Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на мономер были вычислены на основании соотношения между компонентами насыщенного пара хлористого лития, найденного Миллером и Кушем [2914], давления насыщенного пара при 870° по данным [314] и термодинамических функций Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> из табл. 270. Концентрации мономерных молекул хлористого лития в насыщенных парах, приведенные в табл. 271, были вычислены на основании этих констант равновесия в предположении, что количество тримера в парах составляет 5% и не зависит от температуры. В последнем столбце табл. 271 приведены значения теплоты сублимации хлористого лития в виде мономерных молекул. Значения, вычисленные по результатам эффузионных измерений, измерений методом протока и методом кипения, находятся между собой в хорошем соответствии.

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации хлористого лития, среднее из результатов расчетов по данным [3097, 314, 2914, 2321, 3562, 4170]:

$$\Delta H_{s0}(\text{LiCl, крист.}) = 51,7 \pm 1,0 \text{ ккал/моль};$$

этому значению соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{LiCl, газ}) = -45,935 \pm 1,1 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{LiCl}) = 112,535 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}.$$

Гурвич и Вейц [170] исследовали равновесие диссоциации LiCl в пламени H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> методом измерения интенсивности резонансной линии атома лития. Найденное ими значение  $D_0(\text{LiCl}) = 118 \pm 4$  ккал/моль соответствует теплоте сублимации хлористого лития 46 ккал/моль.

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин лития и его соединений

| Вещество          | Состояние | $D_0, I_0$ или $\Delta H_{S_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-------------------|-----------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Li                | Крист.    | 38 050 <sup>a</sup>             | 0                    | 0                           | 0                           | 1063                           | 1092                           |
| Li                | Газ       | —                               | 38 050               | 38 443                      | 38 439                      | 1456                           | 1481                           |
| Li <sup>+</sup>   | »         | 124 341 <sup>б</sup>            | 162 391              | 164 240                     | 164 261                     | 1456                           | 1481                           |
| Li <sub>2</sub>   | »         | 25 500                          | 50 600               | 50 745                      | 50 730                      | 2271                           | 2314                           |
| LiO               | »         | 78 000                          | 19 037               | 19 039                      | 19 031                      | 2085                           | 2123                           |
| Li <sub>2</sub> O | Крист.    | 110 000 <sup>a</sup>            | —141 311             | —142 789                    | —142 800                    | 1668                           | 1732                           |
| Li <sub>2</sub> O | Газ       | 166 398                         | — 31 311             | — 31 817                    | — 31 839                    | 2640                           | 2694                           |
| LiH               | Крист.    | 53 809 <sup>a</sup>             | — 20 142             | — 21 327                    | — 21 340                    | 870                            | 903                            |
| LiH               | Газ       | 56 015                          | 33 667               | 33 652                      | 33 641                      | 2040                           | 2075                           |
| LiOH              | Крист.    | 58 473 <sup>a</sup>             | —114 973             | —116 335                    | —116 340                    | 1713                           | 1772                           |
| LiOH              | Газ       | 205 169                         | — 56 500             | — 57 199                    | — 57 219                    | 2376                           | 2420                           |
| LiF               | Крист.    | 65 000 <sup>a</sup>             | —145 801             | —146 403                    | —146 400                    | 1498                           | 1548                           |
| LiF               | Газ       | 137 351                         | — 80 801             | — 80 828                    | — 80 838                    | 2073                           | 2111                           |
| LiCl              | Крист.    | 51 700 <sup>a</sup>             | — 97 635             | — 97 608                    | — 97 600                    | 2167                           | 2224                           |
| LiCl              | Газ.      | 112 535                         | — 45 935             | — 45 957                    | — 45 967                    | 2118                           | 2157                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.<sup>б</sup> Приведено значение потенциала ионизации атома Li.

Расхождения со значением, вычисленным по результатам измерений давления паров хлористого лития, намного превышают ошибку, возможную из-за неточности термодинамических функций или ассоциации молекул LiCl в пламени ( $\pm 2,0$  ккал/моль)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Более близкое к принятому в Справочнике значение  $D_0$  (LiCl) =  $110,5 \pm 3$  ккал/моль было получено в результате фотометрических измерений в пламенах в работе [1010a].

## ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СОЕДИНЕНИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ С ФТОРОМ И ХЛОРОМ

(Na, Na<sup>+</sup>, NaF, NaCl, K, K<sup>+</sup>, KF, KCl, Rb, Rb<sup>+</sup>, Cs, Cs<sup>+</sup>)

В настоящей главе Справочника рассмотрены термодинамические свойства щелочных металлов (за исключением лития и его соединений, выделенных в отдельную главу) и фторидов и хлоридов натрия и калия. В конденсированном состоянии щелочные металлы образуют окислы нескольких типов. Нормальные окислы натрия, калия, рубидия и цезия с общей стехиометрической формулой  $M_2O$  не характерны для этих металлов. Гораздо более характерны перекисные соединения этих металлов типа  $M_2O_2$  и  $MO_2$ , в кристаллическую решетку которых входят ионы  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$ . Известны также окислы калия, рубидия и цезия с общей стехиометрической формулой  $M_2O_3$ . Помимо перечисленных типов соединений, цезий в определенных условиях может образовывать субокислы  $Cs_7O_2$ ,  $Cs_4O$ ,  $Cs_3O$  и  $Cs_2O$ . При высоких температурах наиболее устойчивы окислы типа  $M_2O$ . Температуры, при которых давления продуктов испарения окислов щелочных металлов достигают атмосферного, составляют [917] (в °K):

|         |                  |
|---------|------------------|
| $Na_2O$ | $2040 \pm 60$ ,  |
| $K_2O$  | $1750 \pm 100$ , |
| $Rb_2O$ | $1600 \pm 100$ , |
| $Cs_2O$ | $1550 \pm 100$ . |

Для точного термодинамического расчета систем, содержащих большие количества щелочных металлов и кислорода, при температурах более низких, чем приведенные выше, необходимо учитывать образование твердых окислов.

Газообразные кислородные соединения натрия, калия, цезия и рубидия, по-видимому, неустойчивы [95, 917, 926, 928]. Так, например, при температуре 1740° K, когда общее давление паров над жидкой  $K_2O$  близко к 1 *атм*, парциальное давление  $K_2O$  в парах составляет всего около  $10^{-4}$  *атм* [917]. В работе [95] показано, что газообразные окислы KO, RbO и CsO, возможно, будут более стабильными по сравнению с соответствующими окислами типа  $M_2O$ , однако их парциальные давления все же будут значительно меньше парциальных давлений свободных металлов и кислорода. Поэтому газообразная фаза систем натрия, калия, рубидия и цезия с кислородом с достаточной точностью может быть представлена соответствующими металлами в виде одноатомных газов и кислородом.

Фториды и хлориды щелочных металлов значительно более устойчивы по сравнению с их окислами. В Справочнике не рассматриваются полимерные молекулы соединений щелочных металлов с галогенами типа  $(MX)_n$ ; содержание этих молекул в парах, особенно при высоких температурах, сравнительно мало, и пренебрежение ими практически не сказывается на термодинамических расчетах соответствующих систем. Фториды и хлориды рубидия и цезия в Справочнике не рассматриваются.

Важным классом соединений, не рассматриваемых в Справочнике, являются гидроокиси щелочных металлов. Литературные данные показывают, что для некоторых металлов эти соединения в газообразном состоянии обладают значительной устойчивостью. Поэтому термодинамические расчеты составов систем, содержащих щелочные металлы, водород и кислород, не могут быть выполнены вполне точно на основании данных, приведенных в Справочнике.

§ 115. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Na.** Атом натрия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ , которой соответствует один терм  $^2S$ . Серийная граница состояний  $1s^2 2s^2 2p^6 ({}^1S)nl$  расположена на  $41\,449,65\text{ см}^{-1}$  выше нижнего уровня  ${}^2S$  этого атома. Состояния  $1s^2 2s^2 2p^6 ({}^1S)nl$  состоят из дублетных термов с  $L=l$ . Термы, возникающие при возбуждении электронов атомного остатка, расположены на  $265\,000\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния  ${}^2S$  и поэтому не рассматриваются в настоящем Справочнике.

В табл. 273 приведены уровни энергии атома натрия, соответствующие состояниям  $1s^2 2s^2 2p^6 ({}^1S)nl$  со значениями  $n \leq 11$ . Энергии возбуждения этих уровней приняты на основании значений, рекомендуемых Мур [2941]. Как и в других случаях, состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

В сводке Мур приводятся данные только для относительно небольшого числа термов; при  $n \leq 11$  это в основном термы  $S, P, D$  и  $F$ . Остальные термы экспериментально не наблюдались и их энергия была оценена в соответствии с общими правилами (см. стр. 38).

Таблица 273

Уровни энергии атома натрия

| Номер уровня | Состояние  |   | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|--|---|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация   | терм  |                    |                           |
| 0            | $1s^2 2s^2 2p^6 3s$  | ${}^2S$   | 2                  | 0                         |
| 1            | $1s^2 2s^2 2p^6 3p$  | ${}^2P$   | 6                  | 16967,65                  |
| 2            | $1s^2 2s^2 2p^6 4s$  | ${}^2S$   | 2                  | 25739,86                  |
| 3            | $1s^2 2s^2 2p^6 3d$  | ${}^2D$   | 10                 | 29172,87                  |
| 4            | $1s^2 2s^2 2p^6 4p$  | ${}^2P$   | 6                  | 30270,6                   |
| 5            | $1s^2 2s^2 2p^6 5s$  | ${}^2S$   | 2                  | 33200,7                   |
| 6            | $1s^2 2s^2 2p^6 4d, 4f$  | ${}^2D, {}^2F$  | 24                 | 34572                     |
| 7            | $1s^2 2s^2 2p^6 5p$  | ${}^2P$   | 6                  | 35042                     |
| 8            | $1s^2 2s^2 2p^6 6s$  | ${}^2S$   | 2                  | 36372,7                   |
| 9            | $1s^2 2s^2 2p^6 5d, 5f, 5g$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 6p$                     | ${}^2D, {}^2F, {}^2G$<br>${}^2P$                              | 48                 | 37085                     |
| 10           | $1s^2 2s^2 2p^6 7s$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 6d - 6h$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 7p$ | ${}^2S$<br>${}^2D, {}^2F, {}^2G^*, {}^2H$<br>${}^2P$          | 72                 | 38400                     |
| 11           | $1s^2 2s^2 2p^6 8s$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 7d - 7i$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 8p$ | ${}^2S$<br>${}^2D, {}^2F, {}^2G^*, \dots, {}^2I^*$<br>${}^2P$ | 98                 | 39210                     |
| 12           | $1s^2 2s^2 2p^6 8d - 8k$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 9s, 9p$                    | ${}^2D, {}^2F, {}^2G^*, \dots, {}^2K^*$<br>${}^2S, {}^2P$     | 128                | 39734                     |
| 13           | $1s^2 2s^2 2p^6 9d - 9l$<br>$1s^2 2s^2 2p^6 10s, 10p$                  | ${}^2D, {}^2F, {}^2G^*, \dots, {}^2L^*$<br>${}^2S, {}^2P$     | 162                | 40093                     |
| 14           | $1s^2 2s^2 2p^6 10d - 10m$   | ${}^2D, {}^2F, {}^2G^*, \dots, {}^2M^*$                       | 194                | 40356                     |
| 15           | $1s^2 2s^2 2p^6 11s - 11n$   | ${}^2S, {}^2D, \dots, {}^2N^*$                                | 242                | 40535                     |

\* В табл. 273 термы, не приведенные в сводке [2941], отмечены звездочкой.

Так, всем отсутствующим термам  $sL > 3$  для данного  $n$  приписывается энергия возбуждения термина с  $L = 3$ , т.е. энергия последнего известного термина. Единственное исключение — терм  $\dots 6h\ ^2G$ , которому приписана энергия возбуждения термина  $\dots 6g\ ^2H$ .

Максимальная погрешность при оценке энергии уровней допущена для состояния  $1s^6 2s^2 2p^6 7i\ ^2I$  и составляет примерно  $90\text{ см}^{-1}$ . Энергия возбуждения этих термов имеет величину порядка  $39\ 000\text{ см}^{-1}$ , поэтому подобная неточность в определении энергии уровня не приводит к заметным ошибкам в результатах последующих расчетов.

К. Атом калия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ , которой соответствует один терм  $^2S$ . Серийная граница состояний  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 nl$  расположена на  $35009,78\text{ см}^{-1}$  выше нижнего уровня  $^2S$  этого атома. Состояния  $\dots 3s^2 3p^6 nl$

Таблица 274

Уровни энергии атома калия

| Номер уровня | Состояние   |                                      | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|---|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация                          | терм                                 |                    |                           |
| 0            | $\dots 3s^2 3p^6 4s$                              | $^2S$                                | 2                  | 0                         |
| 1            | $\dots 3s^2 3p^6 4p$                              | $^2P$                                | 6                  | 13023,65                  |
| 2            | $\dots 3s^2 3p^6 5s$                              | $^2S$                                | 2                  | 21026,8                   |
| 3            | $\dots 3s^2 3p^6 3d$                              | $^2D$                                | 10                 | 21535,35                  |
| 4            | $\dots 3s^2 3p^6 5p$                              | $^2P$                                | 6                  | 24713,95                  |
| 5            | $\dots 3s^2 3p^6 4d$                              | $^2D$                                | 12                 | 27406,32                  |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 6s$                              | $^2S$                                |                    |                           |
| 6            | $\dots 3s^2 3p^6 4f$                              | $^2F$                                | 14                 | 28127,7                   |
| 7            | $\dots 3s^2 3p^6 6p$                              | $^2P$                                | 6                  | 29004,9                   |
| 8            | $\dots 3s^2 3p^6 5d$                              | $^2D$                                | 12                 | 30200                     |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 7s$                              | $^2S$                                |                    |                           |
| 9            | $\dots 3s^2 3p^6 5f$                              | $^2F$                                | 32                 | 30615                     |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 5g$                              | $^2G$                                |                    |                           |
| 10           | $\dots 3s^2 3p^6 7p$                              | $^2P$                                | 6                  | 31073,0                   |
| 11           | $\dots 3s^2 3p^6 6d$                              | $^2D$                                | 12                 | 31707                     |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 8s$                              | $^2S$                                |                    |                           |
| 12           | $\dots 3s^2 3p^6 6f - 6h$<br>$\dots 3s^2 3p^6 8p$ | $^2F, ^2G, ^2H$<br>$^2P$             | 60                 | 31985                     |
| 13           | $\dots 3s^2 3p^6 7d$                              | $^2D$                                | 98                 | 32760                     |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 9s, 9p$                          | $^2S, ^2P$                           |                    |                           |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 7f - 7i$                         | $^2F, ^2G^*, \dots, ^2I^*$           |                    |                           |
| 14           | $\dots 3s^2 3p^6 8d - 8k$                         | $^2D, ^2F, ^2G^*, \dots, ^2K^*$      | 128                | 33285                     |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 10s, 10p$                        | $^2S, ^2P$                           |                    |                           |
| 15           | $\dots 3s^2 3p^6 9d - 9l$                         | $^2D, ^2F, ^2G^*, \dots, ^2L^*$      | 154                | 33647                     |
|              | $\dots 3s^2 3p^6 11s, 11p$                        | $^2S, ^2P$                           |                    |                           |
| 16           | $\dots 3s^2 3p^6 10d - 10m$                       | $^2D, ^2F^*, \dots, ^2M^*$           | 192                | 33850                     |
| 17           | $\dots 3s^2 3p^6 11s - 11n$                       | $^2S, ^2P, ^2D, ^2F^*, \dots, ^2N^*$ | 242                | 34060                     |

\* В табл. 274 термы, не приведенные в сводке [2941], отмечены звездочкой.

являются дублетными термами с  $L = l$ . Термы, связанные с возбуждением электронов атомного остатка, имеют энергии свыше  $150\,000\text{ см}^{-1}$  и поэтому не рассматриваются в настоящем Справочнике

В табл. 274 приведены уровни энергии атома калия, соответствующие состояниям  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 nl$ , со значениями  $n \leq 11$ . Энергии возбуждения этих уровней приняты на основании значений, рекомендуемых Мур [2941]; состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

В сводке Мур приводятся данные только для относительно небольшого числа термов атома калия при  $n \leq 11$ ; это главным образом термы  ${}^2S$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^2D$  и  ${}^2F$ . Остальные термы экспериментально не наблюдались, и их энергия была оценена в соответствии с общими правилами (см. стр. 38). Так, при отсутствии экспериментальных данных всем термам с  $L > 3$  для данного  $n$  была приписана энергия возбуждения терма с  $L = 3$ , т. е. энергия последнего известного терма.

Максимальная погрешность при оценке энергии уровней допущена для состояния  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 7i^2 I$  и составляет примерно  $\pm 170\text{ см}^{-1}$ . Энергия возбуждения этого терма имеет величину порядка  $33\,000\text{ см}^{-1}$ , поэтому подобная неточность в определении энергии уровня приводит к практически несущественным ошибкам в результатах последующих расчетов.

**Rb.** Атом рубидия в основном состоянии  ${}^2S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$ . Серийная граница состояний  $\dots 4s^2 4p^6 nl$  расположена на  $33691,02\text{ см}^{-1}$  выше нижнего уровня  ${}^2S$  этого атома. Состояния  $\dots 4s^2 4p^6 ({}^1S)nl$  являются дублетными термами с  $L = l$ . Термы, возникающие при возбуждении электронов атомного остатка, имеют энергии возбуждения свыше  $120\,000\text{ см}^{-1}$  и поэтому не рассматриваются в Справочнике.

В табл. 275 приведены уровни энергий атома рубидия, соответствующие состояниям  $\dots 4s^2 4p^6 ({}^1S)nl$  со значениями  $n \leq 11$ . Энергии возбуждения этих уровней приняты на основа-

Таблица 275

Уровни энергии атома рубидия

| Номер уровня | Состояние   |                                  | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|---|----------------------------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация                          | терм                             |                    |                           |
| 0            | $\dots 4s^2 4p^6 5s$                              | ${}^2S$                          | 2                  | 000                       |
| 1            | $\dots 4s^2 4p^6 5p$                              | ${}^2P_{1/2}$                    | 2                  | 12578,96                  |
| 2            | $\dots 4s^2 4p^6 5p$                              | ${}^2P_{3/2}$                    | 4                  | 12816,56                  |
| 3            | $\dots 4s^2 4p^6 4d$                              | ${}^2D$                          | 10                 | 19355,19                  |
| 4            | $\dots 4s^2 4p^6 6s$                              | ${}^2S$                          | 2                  | 20133,6                   |
| 5            | $\dots 4s^2 4p^6 6p$                              | ${}^2P$                          | 6                  | 23767                     |
| 6            | $\dots 4s^2 4p^6 5d$                              | ${}^2D$                          | 10                 | 25702                     |
| 7            | $\dots 4s^2 4p^6 7s$                              | ${}^2S$                          | 2                  | 26311                     |
| 8            | $\dots 4s^2 4p^6 4f$                              | ${}^2F$                          | 14                 | 26792                     |
| 9            | $\dots 4s^2 4p^6 7p$                              | ${}^2P$                          | 6                  | 27858                     |
| 10           | $\dots 4s^2 4p^6 6d$                              | ${}^2D$                          | 10                 | 28689                     |
| 11           | $\dots 4s^2 4p^6 8s$                              | ${}^2S$                          | 2                  | 29047                     |
| 12           | $\dots 4s^2 4p^6 5f, 5g$                          | ${}^2F, {}^2G$                   | 32                 | 29287                     |
| 13           | $\dots 4s^2 4p^6 8p$                              | ${}^2P$                          | 6                  | 29848                     |
| 14           | $\dots 4s^2 4p^6 7d$                              | ${}^2D$                          | 10                 | 30281                     |
| 15           | $\dots 4s^2 4p^6 9s$<br>$\dots 4s^2 4p^6 6f - 6h$ | ${}^2S$<br>${}^2F, {}^2G, {}^2H$ | 56                 | 30632                     |
| 16           | $\dots 4s^2 4p^6 9p$                              | ${}^2P$                          | 6                  | 30967                     |

Таблица 275 (окончание)

| Номер уровня | Состояние   |   | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|---|---|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация  | терм  |                    |                    |
| 17           | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 8d<br>...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 10s<br>...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 7f — 7i | <sup>2</sup> D<br><sup>2</sup> S<br><sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> I* | 92                 | 31415              |
| 18           | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 10p<br>...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 9d   | <sup>2</sup> P<br><sup>2</sup> D  | 16                 | 31761              |
| 19           | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 8f — 8k<br>...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 11s, 11p                                     | <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> K*<br><sup>2</sup> S, <sup>2</sup> P   | 110                | 31969              |
| 20           | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 10d<br>...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 9f — 9l  | <sup>2</sup> D<br><sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> L*                   | 154                | 32420              |
| 21           | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 10f — 10m<br>...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 11d  | <sup>2</sup> F*, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> M*<br><sup>2</sup> D*                 | 192                | 32665              |
| 22           | ...4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 11f — 11n  | <sup>2</sup> F*, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> N*                                    | 224                | 32838              |

\* В табл. 275 термы, не приведенные в сводке [2941], отмечены звездочкой.

нии значений, рекомендуемых Мур [2941]. Как и в других случаях, состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

В сводке Мур [2941] приводятся данные только для относительно небольшого числа термов атома рубидия в основном для термов  $S, P, D$  и  $F$ . Термы с  $L > 3$  и  $n \leq 11$ , как правило, экспериментально не наблюдались, и их энергии возбуждения были оценены в соответствии с общими правилами (см. стр. 38), причем всем отсутствующим термам с  $L > 3$  для данного  $n$  была приписана энергия возбуждения терма с  $L = 3$ , т. е. энергия последнего известного терма.

Максимальная погрешность при оценке энергии уровней допущена для состояния ...4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>(<sup>1</sup>S)7i <sup>2</sup>I и составляет примерно  $\pm 200 \text{ см}^{-1}$ . Энергия возбуждения этого терма порядка 31 000  $\text{см}^{-1}$ , поэтому подобная неточность в определении энергии приводит к практически несущественным ошибкам в результатах последующих расчетов.

**Cs.** Атом цезия в основном состоянии <sup>2</sup>S имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s. Серийная граница состояний ...5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>(<sup>1</sup>S)nl расположена на 31406,71  $\text{см}^{-1}$  выше нижнего уровня <sup>2</sup>S этого атома.

Состояния ...5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>(<sup>1</sup>S)nl состоят из дублетных термов с  $L = i$ . Термы, возникающие при возбуждении электронов атомного остатка, имеют энергии возбуждения свыше 120 000  $\text{см}^{-1}$  и поэтому не рассматриваются в Справочнике.

В табл. 276 приведены уровни энергий атома цезия с указанной электронной конфигурацией и значениями  $n \leq 11$ . Энергии возбуждения этих уровней приняты на основании значений, рекомендуемых Мур [2941]. Состояния с близкими энергиями возбуждения объединены в один уровень с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

В сводке Мур [2941] термы с высоким значением  $L$  не приводятся, поэтому их оценка была выполнена в соответствии с общими правилами (см. стр. 38). Так, для всех термов с  $L > 3$  (для данного  $n$ ) принимается энергия возбуждения терма с  $L = 3$ , т. е. энергия последнего известного терма.

Максимальная погрешность при оценке энергии уровней допущена для состояния ...5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>7i <sup>2</sup>I и составляет не более 100  $\text{см}^{-1}$ . Энергия возбуждения этого терма порядка

## Уровни энергии атома цезия

| Номер уровня | Состояние  |   | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--|---|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация   | терм  |                    |                    |
| 0            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s  | <sup>2</sup> S  | 2                  | 0                  |
| 1            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6p  | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>   | 2                  | 11178.24           |
| 2            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6p  | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>   | 4                  | 11732.35           |
| 3            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d  | <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>   | 4                  | 14499.49           |
| 4            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d  | <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>   | 6                  | 14597.08           |
| 5            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 7s  | <sup>2</sup> S  | 2                  | 19535.5            |
| 6            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 7p  | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>   | 2                  | 21676              |
| 7            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 7p  | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>   | 4                  | 21947              |
| 8            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6d  | <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>   | 10                 | 22615              |
| 9            | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 8s  | <sup>2</sup> S  | 2                  | 24317              |
| 10           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f  | <sup>2</sup> F  | 14                 | 24472              |
| 11           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 8p  | <sup>2</sup> P  | 6                  | 25764              |
| 12           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 7d  | <sup>2</sup> D  | 10                 | 26060              |
| 13           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 9s<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5f, 5g   | <sup>2</sup> S<br><sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G                        | 34                 | 26988              |
| 14           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 9p<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 8d       | <sup>2</sup> P<br><sup>2</sup> D  | 16                 | 27762              |
| 15           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 10s<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6f — 6h | <sup>2</sup> S<br><sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> H        | 56                 | 28345              |
| 16           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 10p<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 9d      | <sup>2</sup> P<br><sup>2</sup> D  | 16                 | 28800              |
| 17           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 11s<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 7f — 7i | <sup>2</sup> S<br><sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> I* | 80                 | 29148              |
| 18           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 11p<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 10d     | <sup>2</sup> P<br><sup>2</sup> D  | 10                 | 29450              |
| 19           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 8f — 8k   | <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> K*                   | 110                | 29679              |
| 20           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 11d<br>...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 9f — 9l | <sup>2</sup> D<br><sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> L* | 154                | 30033              |
| 21           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 10f — 10m   | <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> M*                   | 182                | 30302              |
| 22           | ...5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 11f — 11n   | <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G*, ..., <sup>2</sup> N*                   | 224                | 30470              |

\* В табл. 276 термы, не приведенные в сводке [2941], отмечены звездочкой.

29 000  $см^{-1}$ , поэтому подобная неточность в определении энергии приводит к практически несущественным ошибкам в результатах последующих расчетов.

**Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>.** Положительные ионы натрия, калия, рубидия и цезия имеют замкнутые электронные оболочки, аналогичные электронным оболочкам атомов инертных газов. Соответственно основные состояния этих ионов являются синглетными состояниями <sup>1</sup>S. Уровни энергии ионов щелочных металлов, связанные с возбуждением s- и p-электронов, расположены на 100 000 — 200 000  $см^{-1}$  выше их основных состояний <sup>1</sup>S; поэтому они не рассматриваются в настоящем Справочнике.

**NaF и KF.** Экспериментальное определение молекулярных постоянных NaF и KF встречает большие трудности из-за низкой летучести этих веществ и диффузного характера их электронных спектров. Единственной работой, в которой были получены полосатые спектры фторидов натрия и калия, является работа Барроу и Каунта [648], которые исследовали спектры поглощения галогенидов щелочных металлов в ультрафиолетовой области на приборах Хильгера с низкой и средней дисперсией. Спектры обеих молекул состояли из размытых полос, не имеющих кантов. Определить постоянные NaF из полученных спектрограмм не удалось, так как спектр состоял только из пяти полос, причем в величине интервалов между полосами отсутствовала какая-либо закономерность. В то же время спектр KF содержал свыше 20 полос, которые авторы работы [648] интерпретировали как связанные с переходами с ряда последовательных колебательных уровней основного состояния в верхнее нестабильное (или имеющее небольшой минимум потенциальной энергии) возбужденное состояние этой молекулы. Поскольку в интервалах между полосами KF также отсутствовала строгая последовательность, для определения частоты колебания молекулы фтористого калия Барроу и Каунт оценили величину постоянной ангармоничности, предположив, что

произведение  $x_e \mu^{1/2}$  ( $x_e = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}$  и  $\mu$ -приведенная масса) у молекул галогенидов щелочных металлов имеет примерно одинаковую величину, как это было найдено ранее Ваго и Барроу [4044] для молекул других групп. На основании этого предположения и данных Леви [2596] авторы работы [648] приняли, что у галогенидов щелочных металлов величина  $x_e \mu^{1/2}$  лежит в интервале от 0,008 до 0,018, и вычислили три набора колебательных постоянных KF:

$$\begin{aligned} \text{I } \omega_e &= 400, \quad \omega_e x_e = 1,4; & \text{II } \omega_e &= 430, \quad \omega_e x_e = 2,3 \\ & & \text{и III } \omega_e &= 380, \quad \omega_e x_e = 0,9 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Из приведенных значений видно, что благодаря диффузному характеру спектра определить достаточно точные значения постоянных KF из экспериментальных данных невозможно. Следует также отметить, что колебательные постоянные, найденные в работе [648] для других галогенидов щелочных металлов, в ряде случаев существенно отличаются от полученных другими авторами при исследовании инфракрасных спектров этих молекул (см. ниже о постоянных KCl).

Риттнер [3444], приняв для молекул галогенидов щелочных металлов ионную модель и учитывая поляризуемость ионов, вычислил значения ряда постоянных этих молекул (см. стр. 864). Значения частот колебания NaF и KF, найденные Риттнером, равны 477 и 410  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

Близкие значения этих постоянных (450 и 378  $\text{см}^{-1}$ ) были вычислены для ионной модели и тех же значений поляризуемостей ионов в работе Берковича [755a].

Грабнер и Хьюз [1836], исследуя спектр электронного резонанса фтористого калия, провели оценку частоты колебания KF на основании относительной интенсивности переходов, соответствующих разным колебательным состояниям этой молекулы. Найденное таким образом значение оказалось равным  $390 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ , однако точность этого метода низка, и для молекул RbF и CsF аналогичные измерения привели к неверным значениям частот колебаний.

В связи с отсутствием в литературе надежных значений частот колебаний NaF и KF авторы Справочника при подготовке настоящего издания выполнили оценку соответствующих величин по методу Гуггенхаймера (см. стр. 55), по зависимости силовых постоянных молекул галогенидов щелочных металлов от ионизационного потенциала металла, а также от межатомного расстояния молекул. Найденные таким образом постоянные равны  $520 \pm 30$  и  $430 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  для NaF и KF соответственно.

На основании этих оценок, а также значений, полученных в работах [648, 3444, 1836], для частот колебаний молекул фторидов натрия и калия в Справочнике принимаются значения  $520 \pm 30$  и  $430 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ .

После окончания расчетов термодинамических функций фторидов натрия и калия оценка колебательных постоянных NaF и KF была повторена в работах Василевского и Байкова [118] и Коряжкина и Татевского [250] (см. стр. 864). Найденные этими авторами значения

$\omega_e$  для молекул NaF (521 и  $530 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ ) и KF (437 и  $420 \pm 25 \text{ см}^{-1}$ ) хорошо согласуются с принятыми выше. Следует отметить, что в работе [250] наряду со значениями частот колебаний NaF и KF были оценены постоянные ангармоничности этих молекул (3,15 и  $2,34 \text{ см}^{-1}$ ).

Вращательные спектры молекул NaF и KF до последнего времени не исследовались. Попытка определить межатомные расстояния в этих молекулах электронографическим методом (см. [324]) не увенчалась успехом из-за значительной димеризации паров фтористого натрия и фтористого калия. Грабнер и Хьюз [1836] в результате исследования спектра электронного резонанса фтористого калия нашли, что межатомное расстояние в этой молекуле имеет величину  $2,55 \text{ \AA}$ . Хониг и др. [2116] и Краснов [259, 260] оценили межатомные расстояния в молекулах NaF и KF на основании межатомных расстояний в молекулах галогенидов щелочных металлов, найденных из их микроволновых спектров. Найденные ими значения хорошо согласуются между собой и равны 1,84; 1,877 и 1,917  $\text{ \AA}$  для NaF и 2,129; 2,142 и 2,166  $\text{ \AA}$  для KF. Последнее значение хорошо согласуется с полученным в 1961 г. Грином и Лью [1850] при измерении вращательного спектра KF в радиочастотной области длин волн ( $r_e = 2,17144 \pm 0,00005 \text{ \AA}$ ). Приведенное в табл. 277 значение вращательной постоянной NaF вычислено по межатомному расстоянию, предложенному Красновым [260], KF — на основании данных Грина и Лью [1850]. Погрешность принятого межатомного расстояния NaF не превышает  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Молекулы NaF и KF, так же как молекулы других двухатомных соединений галогенов со щелочными металлами, имеют основные электронные состояния  $^1\Sigma$ . Известные возбужденные состояния молекул галогенидов щелочных металлов являются нестабильными состояниями или состояниями, в которых кривая потенциальной энергии молекулы имеет неглубокий минимум, поэтому они не рассматриваются в настоящем Справочнике.

**NaCl и KCl.** Впервые полосатый спектр поглощения паров хлористого натрия и калия в ближнем ультрафиолете был получен в работе Леви [2596]. На основании измеренных интервалов между максимумами интенсивности диффузных полос этих молекул и предположения о нестабильности их возбужденного состояния Леви вычислила колебательные постоянные NaCl и KCl в основных состояниях  $X^1\Sigma$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_e = 380$ ,  $\omega_e x_e = 1,0$  и  $\omega_e = 280$ ,  $\omega_e x_e = 0,9$  соответственно. Барроу и Каунт [648] обработали заново данные Леви для KCl и, оценив величину  $\omega_e x_e$  при помощи соотношения  $x_{e\mu}^{1/2} = 0,013$  (см. выше, стр. 897), нашли  $\omega_e = 305$  и  $\omega_e x_e = 0,9 \text{ см}^{-1}$ .

В 1957 г. Клемперер и Райс [3429] исследовали инфракрасные спектры поглощения этих молекул в области их основных частот. Так же как в случае LiCl (см. стр. 866), спектр был получен на приборе с низкой дисперсией и имел вид одной полосы, хотя в действительности благодаря небольшой величине частот колебания NaCl и KCl и высокой температуре паров он состоял из ряда полос, соответствующих переходу  $\Delta v = 1$  между большим числом колебательных уровней основного состояния исследованных молекул. Из общих формул (см. [2020]) следует, что в колебательно-вращательном спектре двухатомной молекулы при  $\omega_e x_e > 0$  и  $\alpha_1 > 0$  коротковолновая граница полос с  $\Delta v = 1$  является кантом R-ветви полосы 1—0. На основании этого, приняв для вращательных постоянных NaCl и KCl значения, найденные с большой точностью при исследовании микроволновых спектров, Клемперер и Райс вычислили значения вращательных квантовых чисел  $J$ , которым соответствует кант полосы 1—0, и волновые числа начала этой полосы. Для определения постоянной ангармоничности галогенидов щелочных металлов авторы работы [3429] использовали соотно-

шение  $\omega_e x_e = \frac{\left[ \omega_e \frac{\alpha_1}{6} + B_e^2 \right]^2}{B_e^3}$ , полученное из уравнения (I.38). Найденные таким образом значения колебательных постоянных NaCl и KCl оказались равными соответственно  $\omega_e = 366,1 \pm 4$ ,  $\omega_e x_e = 2,95$  и  $\omega_e = 281 \pm 6$ ,  $\omega_e x_e = 1,30 \text{ см}^{-1}$ .

Из приведенных данных видно, что частоты колебаний NaCl и KCl, найденные в работах [2596, 3429], удовлетворительно согласуются между собой, особенно в случае KCl, хотя постоянные ангармоничности отличаются в 1,5—2 раза. Это расхождение, по-видимому, частично может быть объяснено тем, что в работе Клемперера и Райса постоянные ангармоничности были определены не из экспериментальных данных, а вычислены по теоретическому

Принятые значения молекулярных постоянных NaF, NaCl, KF, KCl в основных состояниях  $X^1\Sigma$ 

| Молекула | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$ | $B_e$                | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^7$  | $r_e$              |
|----------|------------------|----------------|----------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
|          | см <sup>-1</sup> |                |                      |                       |                   | А                  |
| NaF      | 520 <sup>а</sup> | —              | 0,46 <sup>а</sup>    | —                     | —                 | 1,917 <sup>а</sup> |
| NaCl     | 365              | 1,0            | 0,21805 <sup>б</sup> | 0,161 <sup>б,в</sup>  | 2,87              | 2,3606             |
| KF       | 430              | —              | 0,288                | —                     | —                 | 2,17144            |
| KCl      | 280,5            | 1,0            | 0,12864 <sup>г</sup> | 0,079 <sup>г,д</sup>  | 1,05 <sup>е</sup> | 2,6666             |

<sup>а</sup> Оценка.<sup>б</sup> Постоянная молекулы NaCl<sup>35</sup><sup>в</sup>  $\alpha_2 = 4,84 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.<sup>г</sup> Постоянная молекулы KCl<sup>35</sup>.<sup>д</sup>  $\alpha_2 = 1,67 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.<sup>е</sup> Вычислено по соотношению (I.36).

соотношению, применение которого к молекулам галогенидов щелочных металлов мало оправдано. Следует отметить, что уровни колебательной энергии NaCl и KCl, вычисленные по постоянным, предложенным этими авторами, сходятся в области энергий, составляющих около 50—60% от величины энергии диссоциации этих молекул; поэтому расчет термодинамических функций соответствующих газов при высоких температурах по таким значениям колебательных постоянных должен привести к значительным ошибкам.

В тех случаях, когда, кроме величины  $\Delta G_{1/2}$ , известна энергия диссоциации соответствующей двухатомной молекулы, ее колебательные постоянные могут быть найдены решением уравнений (I.40). Используя значения  $\Delta G_{1/2}$ , вычисленные по данным [3429]<sup>1</sup>, и энергии диссоциации NaCl и KCl, принятые ниже (см. стр. 910 и 913), авторами Справочника были найдены следующие значения постоянных этих молекул (в см<sup>-1</sup>):  $\omega_e = 365 \pm 5$ ,  $\omega_e x_e = 1,0 \pm 0,2$  и  $\omega_e = 280,5 \pm 7$ ,  $\omega_e x_e = 1,0 \pm 0,2$ . Найденные таким образом значения колебательных постоянных NaCl и KCl приведены в табл. 277 и принимаются в настоящем Справочнике. Постоянные KCl, а также величина  $\omega_e x_e$  для NaCl, приведенные в табл. 277, совпадают в пределах точности определения с данными Леви. Расхождение между принятой частотой колебания NaCl и значением, полученным Леви, значительно превосходит возможную неточность определения начала полосы этой молекулы в ее инфракрасном спектре и свидетельствует о наличии ошибки в измерениях Леви или неправильной нумерации полос в этой работе. Значительное отличие принятых значений постоянных ангармоничности от найденных Клемперером и Райсом свидетельствует о неточности оценки постоянных этих молекул при использовании теоретических соотношений, основанных на функции Морзе. Расхождения в значениях  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , вычисленных при использовании соотношений (I.38) и (I.40), характеризуют величину погрешностей значений этих постоянных, приведенных в табл. 277.

Вращательные постоянные NaCl и KCl были определены с высокой точностью в результате исследования их вращательных спектров в работе [2116] методами радиоспектроскопии. Значения, приведенные в табл. 277, пересчитаны при помощи принятых в Справочнике значений физических постоянных из данных [2116]. Как было показано в работах [342, 2116], значения межатомных расстояний в молекулах NaCl и KCl, найденные ранее Максвеллом с сотрудниками [2818] методом дифракции электронов, были ошибочными, по-видимому, благодаря димеризации паров этих веществ.

<sup>1</sup> В работе [3429] при обработке экспериментальных данных, по-видимому, были допущены ошибки при вычислении значения  $J$  канта для NaCl (получено 125 вместо 118) и пропущено постоянное слагаемое  $2B_e - 3\alpha_1$  в формуле для  $\nu_{\text{конт}} - \nu_0$ . В связи с этим значения  $\Delta G_{1/2}$  были пересчитаны по экспериментальным данным [3429] и принятым значениям вращательных постоянных и найдены равными  $363 \pm 2$  и  $279 \pm 6$  см<sup>-1</sup> для NaCl и KCl.

§ 116. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции щелочных металлов, а также соединений натрия и калия с фтором и хлором в состоянии идеального газа, вычисленные для температур 293,15—6000° К, приведены в табл. 361, 362, 364, 366, 368, 369, 371, 373, 375, 376, 378, 379 II тома Справочника. При расчете термодинамических функций этих газов различие постоянных изотопных модификаций их молекул во внимание не принималось.

**Na, K, Rb, Cs.** Термодинамические функции газообразных Na, K, Rb и Cs, приведенные в табл. 361, 368, 375 и 378 II тома, были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8) — (II.9); соответствующие значения  $A_F$  и  $A_S$  приведены в табл. 278. Электронные составляющие термодинамических функций вычислялись с учетом конечного числа электронных состояний их атомов (см. стр.76)

Таблица 278

Значения (в *кал/г-атом·град*) постоянных  $A_F$  и  $A_S$  для расчета термодинамических функций газообразных Na, K, Rb, Cs и их ионов

| Вещество            | $A_F$   | $A_S$    |
|---------------------|---------|----------|
| Na, Na <sup>+</sup> | 2,06168 | 7,03006  |
| K, K <sup>+</sup>   | 3,64477 | 8,61297  |
| Rb, Rb <sup>+</sup> | 5,97631 | 10,94451 |
| Cs, Cs <sup>+</sup> | 7,29204 | 12,26024 |

на основании значений, приведенных в табл. 273—276. Для упрощения расчета при температурах до 6000° К учитывались все электронные состояния атомов, соответствующие значениям главного квантового числа валентного электрона с  $n \leq 11$ .

Погрешности вычисленных значений термодинамических функций Na, K, Rb, и Cs при  $T \leq 3500^\circ \text{K}$  определяются главным образом неточностью физических постоянных и не превышают  $0,005 \text{ кал/г-атом·град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$ . При более высоких температурах становятся существенными ошибки из-за применения приближенной методики расчета и отсутствия данных об энергиях уровней со значениями  $L \geq 3$ . Однако даже при  $6000^\circ \text{K}$  ошибки из-за учета лишних уровней (уровни с  $7 < n \leq 11$  при  $T \leq 4500^\circ \text{K}$ ),

а также из-за приближенной оценки энергии ненаблюдавшихся уровней не превышают  $0,008, 0,03, 0,03$  и  $0,04 \text{ кал/г-атом·град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  для Na, K, Rb и Cs соответственно. Ошибки из-за неточности определения максимального значения главного квантового числа при использовании принятой методики (см. стр. 74) существенно превышают эти величины. Для  $\Delta n = \pm 1$  они составляют  $\pm 0,02, \pm 0,07, \pm 0,07$  и  $\pm 0,09 \text{ кал/г-атом·град}$  в значениях  $\Phi_{6000}^*$  для Na, K, Rb и Cs.

Термодинамические функции щелочных металлов в газообразном состоянии вычислялись рядом авторов. Оверстрит [3158] вычислил значения  $\Phi_T^*$  для одноатомных натрия и калия при температурах до  $3000^\circ \text{K}$ . Термодинамические функции натрия вычислялись также Бентоном и Инатоми [751] ( $T \leq 2600^\circ \text{K}$ ), а калия — Гриффелем [1859]. Кац и Маргрейв [2334], Эванс и др. [1513] и Кольский, Джильмер и Джиллес [2462] рассчитали термодинамические функции одноатомных натрия, калия, рубидия и цезия для температур до 2000, 2500 и  $8000^\circ \text{K}$  соответственно. Данные [1513] вошли также в справочник Бюро стандартов США [3680] и книгу Сталла и Зинке [3894]. При температурах до  $3000^\circ \text{K}$  расхождения между результатами расчетов разных авторов и данными, приведенными в настоящем Справочнике, обусловлены главным образом различием значений физических постоянных, принятых в расчетах, и не превышают  $0,001—0,002 \text{ кал/г-атом·град}$ . (Данные Оверстрита [3158] отличаются значительно больше — до  $\pm 0,04 \text{ кал/г-атом·град}$ , но из-за отсутствия этой работы в библиотеках СССР причины расхождений установить не удалось). При температурах выше  $3000—4000^\circ \text{K}$  расхождения между результатами расчетов Кольского и др. [2462] и данными Справочника быстро возрастают с увеличением температуры и достигают в значениях  $\Phi_{6000}^*$  величин  $0,021, 0,064$  и  $0,078$  и  $0,227 \text{ кал/г-атом·град}$  для Na, K, Rb и Cs соответственно. Эти расхождения обусловлены тем, что в работе [2462] при расчете термодинамических функций учитывались только те энергетические уровни атомов газов, которые приведены в справочнике Мур [2941], причем не делалось какого-либо ограничения по значениям квантового числа  $n$ . Для атомов Na, K и Cs у Мур приводятся главным образом данные для состояний  $^2P$  (вплоть до значений  $n \approx 50 — 80$ ). В то же время состояния  $^2D$  и  $^2F$ , соответствующие

высоким значениям  $n$ , а также все состояния с  $L > 3$  в справочнике Мур отсутствуют. Поэтому значения термодинамических функций Na, K и Cs, полученные в работе [2462], ниже вычисленных авторами настоящего Справочника, несмотря на то что в этой работе были учтены состояния  ${}^2P$  атомов щелочных металлов вплоть до состояния с  $n=77$ . В то же время в спектрах рубидия наряду с переходами в состояния  ${}^2P$  наблюдались переходы в состояния  ${}^2D$  и  ${}^2F$  с высокими значениями  $n$  (вплоть до  $n = 53$ ); соответствующие данные приведены у Мур. Поэтому значения функций атомарного рубидия, вычисленные в работе [2462], оказались существенно завышенными (до  $0,078$  кал/г-атом·град).

Расхождения между значениями термодинамических функций одноатомных натрия и калия, приведенными в настоящем и первом изданиях Справочника, обусловлены тем, что в первом издании в расчетах не учитывались уровни, имеющие энергии возбуждения выше  $31\,000$  см $^{-1}$ . Эти расхождения достигают  $0,06$  и  $0,2$  кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$  для Na и K соответственно.

**Na $^+$ , K $^+$ , Rb $^+$ , Cs $^+$ .** Термодинамические функции Na $^+$ , K $^+$ , Rb $^+$  и Cs $^+$ , вычисленные для температур  $293,15 - 6000^\circ\text{K}$ , приведены в таблицах 362, 369, 376 и 379 второго тома. Ионы щелочных металлов имеют основные электронные состояния  ${}^1S$  и возбужденные электронные состояния с большими энергиями возбуждения. Поэтому электронные составляющие в значениях термодинамических функций этих газов в рассматриваемом интервале температур равны нулю, а термодинамические функции равны поступательным составляющим. Соответствующие значения термодинамических функций Na $^+$ , K $^+$ , Rb $^+$  и Cs $^+$  были вычислены по соотношениям (II.8) — (II.9) со значениями  $A_\Phi$  и  $A_S$ , приведенными в табл. 278.

Расхождения в значениях термодинамических функций ионизованных натрия и калия, приведенных в первом и настоящем изданиях Справочника, а также термодинамических функций Na $^+$ , K $^+$ , Rb $^+$  и Cs $^+$ , приведенных в настоящем Справочнике и работе [1851a], обусловлены различием физических постоянных и не превышают  $0,002$  кал/г-атом·град.

**KF, NaF.** Термодинамические функции газообразных фтористого натрия и фтористого калия, приведенные в табл. 364 (II) и 371(II), были вычислены по постоянным, принятым в § 115, в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор. В табл. 279 приведены величины  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  этих газов, а также  $\theta$  для расчета колебательных составляющих.

Поскольку возбужденные состояния NaF и KF, так же как молекул других галогенидных соединений щелочных металлов, имеют плоские потенциальные кривые и очень небольшое число уровней, существование этих состояний при расчетах термодинамических функций не принималось во внимание.

Основные погрешности вычисленных таким образом значений термодинамических функций NaF при низких температурах обусловлены приближенной оценкой межатомного

Таблица 279

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных NaF, NaCl, KF и KCl

| Вещество | $\theta$ | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^2$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$ | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_\Phi$ | $C_S$   |
|----------|----------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|----------|---------|
|          | град     |                |                      |                      | град $^{-1}$    |                            |          |         |
| NaF      | 748,17   | —              | —                    | —                    | —               | —                          | 4,6776   | 11,6331 |
| NaCl     | 525,16   | 0,7397         | 2,7405               | 0,327                | 3,21688         | 8,46                       | 7,1650   | 14,1205 |
| KF       | 618,68   | —              | —                    | —                    | —               | —                          | 6,6349   | 13,5904 |
| KCl      | 403,58   | 3,5651         | 0,6127               | 0,247                | 5,45935         | 9,01                       | 8,9418   | 15,8973 |

расстояния этой молекулы (порядка  $0,05—0,07$  кал/моль·град в  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$ ). При температурах выше  $1000^\circ$  К становятся существенными погрешности из-за неточности оценки частот колебаний NaF и KF (около  $0,1—0,15$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ ) и применения приближенного метода расчета из-за отсутствия данных о постоянных ангармоничности колебаний и постоянных взаимодействия этих молекул ( $\pm 0,15$  и  $\pm 0,25$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$ ).

Общие погрешности в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  для NaF и KF составляют  $\pm 0,1$ ,  $\pm 0,3$  и  $\pm 0,5$  кал/моль·град.

В литературе отсутствуют данные о других расчетах термодинамических функций фтористого натрия и фтористого калия.

**NaCl и KCl.** Термодинамические функции газообразных хлористого натрия и хлористого калия, приведенные в табл. 366(II) и 373(II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес [уравнения (II.137) и (II.138)] по постоянным, принятым в предыдущем параграфе, без введения поправок для ограничения числа вращательных уровней основных состояний молекул NaCl и KCl. В табл. 279 приведены значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета поступательных составляющих и составляющих жесткого ротатора в значениях термодинамических функций этих газов, значения  $\theta$  и  $x$  — для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138), вычисленные по принятым молекулярным постоянным. Поскольку вращательные постоянные NaCl и KCl определены для изотопов  $\text{NaCl}^{35}$  и  $\text{KCl}^{35}$  (см. табл. 277), при расчете термодинамических функций обоих газов были использованы «эффективные» значения молекулярных постоянных для изотопной смеси, вычисленные по соотношениям (I.43.)

Основные погрешности в вычисленных таким образом значениях термодинамических функций NaCl и KCl обусловлены недостаточной точностью принятых в расчетах колебательных постоянных этих молекул (см. стр. 899).

Некоторое представление о величине соответствующих погрешностей может быть получено из сравнения расчетов термодинамических функций этих газов по постоянным, принятым в настоящем Справочнике и найденным в работах Райса и Клемперера [3429] и Леви [2596]. Расхождения между значениями  $\Phi_T^*$  этих газов, вычисленными по методу Гордона и Барнес и соответствующим постоянным при  $298,15$ ;  $3000$  и  $6000^\circ$  К, достигают для хлористого натрия  $0,01$ ;  $0,1$  и  $0,3$  кал/моль·град и для хлористого калия  $0,01$ ;  $0,07$  и  $0,2$  кал/моль·град. На основании этих расхождений погрешности вычисленных в Справочнике значений  $\Phi_T^*$  при  $298,15$ ;  $3000$  и  $6000^\circ$  К для обоих газов принимаются равными  $\pm 0,02$ ,  $+0,15$  и  $0,3$  кал/моль·град<sup>1</sup>.

Термодинамические функции хлористого натрия и хлористого калия вычислялись ранее Келли [2363] ( $S_T^\circ$  при  $T \leq 2000^\circ$  К) и Райсом и Клемперером [3430] ( $T \leq 2000^\circ$  К). Расчет Келли был выполнен в приближении модели жесткий ротатор-гармонический осциллятор по колебательным постоянным, найденным Леви, и моментам инерции, вычисленным по межатомным расстояниям, найденным Максвеллом с сотрудниками [2818]. Расхождения между данными Келли и значениями, приведенными в настоящем Справочнике, не превышают  $0,2$  кал/моль·град.

Расчет Райса и Клемперера был выполнен по методу Майера и Гепперт-Майер и постоянным, найденным Райсом и Клемперером в работе [3429] (см. стр. 898). Расхождения между данными этих авторов и значениями, приведенными в настоящем Справочнике, не превышают  $0,02—0,04$  кал/моль·град; величина расхождений возрастает с увеличением температуры.

---

<sup>1</sup> Пренебрежение необходимостью ограничения числа вращательных уровней NaCl и KCl практически не сказывается на точности вычисленных значений термодинамических функций.

§ 117. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Na, NaF, NaCl, K, KF, KCl, Rb и Cs  
В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Термодинамические функции Na, NaF, NaCl, K, KF, KCl, Rb и Cs в твердом и жидком состояниях (табл. 360, 363, 365, 367, 370, 372, 374 и 377 II тома) вычислены по уравнениям (III.9) — (III.11) на основании значений термодинамических величин, приведенных в табл. 280. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000, 3000° К, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 281.

Рассматриваемые в данном параграфе щелочные металлы (Na, K, Rb и Cs) при комнатных температурах имеют структуру типа кубической объемно-центрированной упаковки (структурный тип Na). При низких температурах натрий переходит в кубическую плотноупакованную модификацию. Фториды и хлориды натрия и калия известны только в виде кубических модификаций (структурный тип NaCl) и не имеют полиморфных превращений.

**Na.** На основании результатов измерений теплоемкости натрия, выполненных Симоном и Шейдлером [373б] (16—118° К), Дофинэ, Мак-Доналдом и Престон-Томасом [1267] (55—315° К) и Паркинсоном и Куоррингтоном [3190] (1,4—20° К), Сталл и Зинке [3894] вычислили значения  $S_{298,15}^{\circ} = 12,21$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1532$  кал/г-атом. Результаты измерений теплоемкости натрия, проведенных позднее Робертсом [3451] (1,5—20° К) и Мартином [2786а] (20—300° К), не могут существенно изменить эти значения, поскольку

Таблица 280

Принятые значения термодинамических величин натрия, калия, рубидия, цезия и их соединений в твердом и жидком состояниях

| Вещество | Состояние | $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | $S_{298,15}^{\circ}$ | $C_{p298,15}^{\circ}$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^{\circ}$ а |                   |       | Интервал температуры<br>°К | $T_m$<br>°К | $\Delta H_m$<br>кал/моль |
|----------|-----------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|--|-------------------|-------|----------------------------|-------------|--------------------------|
|          |           | кал/моль                           | кал/моль·град        | а                     | $b \cdot 10^3$                               | $c \cdot 10^{-5}$ |       |                            |             |                          |
| Na       | Крист.    | 1532                               | 12,21                | 6,74                  | б—   | —                 | —     | 298,15—370,97              | 370,97      | 622                      |
| Na       | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | б—   | —                 | —     | 370,97—1200                | —           | —                        |
| Na       | »         | —                                  | —                    | —                     | 7,11   | —                 | —     | 1200—2300                  | —           | —                        |
| NaF      | Крист.    | 2027                               | 12,26                | 11,19                 | 10,40  | 3,88              | 0,33  | 298,15—1285                | 1285        | 8030                     |
| NaF      | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,4   | —                 | —     | 1285—3600                  | —           | —                        |
| NaCl     | Крист.    | 2534                               | 17,35                | 12,14                 | 10,98  | 3,90              | —     | 298,15—1073                | 1073        | 6850                     |
| NaCl     | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,0   | —                 | —     | 1073—3400                  | —           | —                        |
| K        | Крист.    | 1695                               | 15,46                | 7,16                  | б—   | —                 | —     | 298,15—336,4               | 336,4       | 554                      |
| K        | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | б—   | —                 | —     | 336,4—1000                 | —           | —                        |
| K        | »         | —                                  | —                    | —                     | 7,26   | —                 | —     | 1000—2300                  | —           | —                        |
| KF       | Крист.    | 2391                               | 15,91                | 11,64                 | 11,266                                       | 3,858             | 0,688 | 298,15—500                 | —           | —                        |
| KF       | »         | —                                  | —                    | —                     | 11,885                                       | 2,07              | —     | 500—1130                   | 1130        | 6750                     |
| KF       | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,0   | —                 | —     | 1130—3200                  | —           | —                        |
| KCl      | Крист.    | 2710                               | 19,70                | 12,31                 | 9,89   | 5,20              | —0,77 | 298,15—1043                | 1043        | 6100                     |
| KCl      | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 16,0   | —                 | —     | 1043—3100                  | —           | —                        |
| Rb       | Крист.    | 1790                               | 18,22                | 7,38                  | в—   | —                 | —     | 298,15—312                 | 312         | 560                      |
| Rb       | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 7,50   | —                 | —     | 312—2300                   | —           | —                        |
| Cs       | Крист.    | 1859                               | 20,16                | 7,50                  | в—   | —                 | —     | 298,15—301,8               | 301,8       | 510                      |
| Cs       | Жидк.     | —                                  | —                    | —                     | 7,60   | —                 | —     | 301,8—2400                 | —           | —                        |

<sup>а</sup>  $C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2}$  (кал/моль·град).

<sup>в</sup> Табличные данные [3894].

<sup>б</sup> Табличные данные [1513].

поправка к приведенному значению энтропии, вычисленная по данным Робертса [3451], составляет  $0,03 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , а по данным Мартина [2786a] —  $0,03 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ <sup>1</sup>.

В настоящем Справочнике принимаются значения  $S_{298,15}^{\circ}$  и  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ , рекомендованные Сталлом и Зинке [3894]; точность этих значений равна  $\pm 0,05 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  и  $\pm 5 \text{ кал/г-атом}$  соответственно. При составлении таблицы термодинамических функций твердого и жидкого натрия [табл. 360(II)] в интервале  $298-1200^{\circ} \text{ К}$  использовались значения, полученные в работе Эванса, Якобсона, Мансона и Уагмана [1513], которые рассмотрели все экспериментальные данные по термодинамическим свойствам натрия, опубликованные до 1955 г., и составили таблицу термодинамических функций до  $1200^{\circ} \text{ К}$ . Для теплоты плавления натрия авторы работы [1513] получили значение  $\Delta H_{370,97} = 622 \text{ кал/г-атом}$ . Теплоемкость жидкого натрия выше  $1200^{\circ} \text{ К}$  принята постоянной и равной  $C_{p1200}^{\circ} = 7,11 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  [1513].

Значения термодинамических функций натрия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15-2300^{\circ} \text{ К}$ , приведены в табл. 360(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 281.

Термодинамические функции натрия [табл. 360(II)] не отличаются от значений, приведенных в справочнике Сталла и Зинке [3894] до  $1100^{\circ} \text{ К}$ .

**NaF.** Кинг [2402] измерил теплоемкость фтористого натрия в интервале  $54-296^{\circ} \text{ К}$  и вычислил значение  $S_{298,15}^{\circ} = 12,26 \pm 0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Значение  $S_{51}^{\circ}$ , вычисленное экстраполяцией теплоемкости ниже  $51^{\circ} \text{ К}$ , равно  $0,50 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Значение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2027 \text{ кал/моль}$  вычислено по данным Кинга [2402].

Наиболее точные измерения энтальпии NaF при высоких температурах провели О'Брайен и Келли [3106] ( $406-1747^{\circ} \text{ К}$ ). Полученные ими данные приблизительно на 3% отличаются от результатов измерений, выполненных ранее Крестовниковым и Каретниковым [262] ( $288-1073^{\circ} \text{ К}$ ) и Ляшенко [284] ( $290-1287^{\circ} \text{ К}$ ). О'Брайен и Келли [3106] получили уравнение для теплоемкости твердого NaF (см. табл. 280), значения температуры плавления ( $1285^{\circ} \text{ К}$ ), теплоты плавления ( $8,03 \text{ ккал/моль}$ ) и теплоемкости расплавленного фтористого натрия ( $C_p^{\circ} = 16,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ). Последнее значение принято в Справочнике для расчетов термодинамических функций жидкого фтористого натрия при температурах выше  $1800^{\circ} \text{ К}$ .

Значения термодинамических функций фтористого натрия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15-3600^{\circ} \text{ К}$ , приведены в табл. 363(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 281.

**NaCl.** Келли [2364] на основании недостаточно надежных данных по теплоемкости хлористого натрия, полученных Нернстом [3042] ( $25-84^{\circ} \text{ К}$ ) и Мак-Грау [2707] ( $95-245^{\circ} \text{ К}$ ), рекомендовал значение  $S_{298,15}^{\circ} = 17,3 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В последнее время измерения теплоемкости NaCl при низких температурах проводили Клузиус, Гольдман и Перлик [1135] ( $11-268^{\circ} \text{ К}$ ), Мартин [2785] ( $2-30^{\circ} \text{ К}$ ) и Моррисон, Паттерсон и Дагдейл [2955] ( $2,5-20^{\circ} \text{ К}$ ). Результаты этих измерений позволяют уточнить значение энтропии при  $298^{\circ} \text{ К}$  и приводят к  $S_{298,15}^{\circ} = 17,35 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ <sup>3</sup>. Значение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2534 \pm 15 \text{ кал/моль}$  вычислено по данным [1135]. Энтальпию твердого и жидкого NaCl при высоких температурах измеряли многие авторы; на основании этих данных Келли [2363] вывел линейное уравнение для теплоемкости твердого NaCl (см. табл. 280), а также вычислил теплоту плавления  $\Delta H_{1073} = 6,85 \text{ ккал/моль}$  и теплоемкость расплавленного NaCl (при  $T \leq 1300^{\circ} \text{ К}$ )  $C_p^{\circ} = 16,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В 1951 г. Попов и Гальченко [333] провели измерения теплоемкости NaCl в интервале  $423-973^{\circ} \text{ К}$ . Выведенное ими уравнение ( $C_p^{\circ} = 10,3 + 5,10 \cdot 10^{-3} T$ ) приводит при температурах ниже  $560^{\circ} \text{ К}$  к более низким, а выше  $560^{\circ} \text{ К}$  — к более высоким значениям теплоемкости NaCl по сравнению с рекомендованными Келли [2363]. В интервале  $400-700^{\circ} \text{ К}$  расхождения между данными [2363, 333] не превышают

<sup>1</sup> Мартин [2786a] вычислил для энтропии натрия значение  $S_{298,15}^{\circ} = 12,24 \pm 0,12 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

<sup>2</sup> Есть указание (см. [1013]), что Гранд и Уокер провели измерения энтальпии жидкого натрия в интервале  $373-873^{\circ} \text{ К}$ , однако эти данные пока не опубликованы.

<sup>3</sup> Есть указание [1013], что Олтман, Халлетт и Джонстон провели измерения теплоемкости NaCl в интервале  $13-300^{\circ} \text{ К}$ .

примерно 1%. Увеличение расхождений при более высоких температурах (приблизительно до 3% при 1000° К) вызвано, вероятно, понижением точности уравнения Келли [2363] и точности определения абсолютных значений истинной теплоемкости в работе [333] при этих температурах.

В Справочнике для расчета термодинамических функций NaCl принимается уравнение, рекомендованное Келли [2363], которое согласовано с приведенными выше значениями теплоты плавления<sup>1</sup> и теплоемкости жидкого NaCl. Следует отметить, что значения  $\Phi_T^*$  для твердого NaCl, вычисленные по данным [333, 2363], расходятся не более, чем на 0,05 кал/моль·град. Значение теплоемкости жидкого NaCl  $C_p^\circ = 16,0$  кал/моль·град принимается также при температурах выше 1300° К.

Значения термодинамических функций хлористого натрия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15 — 3400° К, приведены в табл. 365(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 281.

К. Сталл и Зинке [3894] на основании результатов измерений теплоемкости калия, проведенных Дофинэ, Мартином и Престон-Томасом [1268] (30—330° К) и Уоллесом, Криром и Крейгом [4133] (11,1 — 323° К), рекомендовали значение  $S_{298,15}^\circ = 15,39$  кал/г-атом·град. вычисленное при условии, что  $S_{12}^\circ = 0,33 \pm 0,02$  кал/г-атом·град (экстраполяция теплоемкости к 0° К). Опубликованная в 1957 г. работа Робертса [3451] по исследованию теплоемкости калия в интервале 1,5—20° К приводит к более высокому значению  $S_{12}^\circ = 0,40$  кал/г-атом·град. Учет результатов измерений Робертса приводит к значениям  $S_{298,15}^\circ = 15,46 \pm 0,05$  кал/г-атом·град и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1695 \pm 5$  кал/г-атом, которые принимаются в Справочнике. При составлении таблицы термодинамических функций твердого и жидкого калия в интервале 298—1000° К были использованы результаты расчетов термодинамических функций калия, проведенные Эвансом и др. [1513]. Для теплоты плавления калия эти авторы вычислили значение  $\Delta H_{336,4}^\circ = 554$  кал/г-атом. Теплоемкость жидкого калия выше 1000° К принята постоянной и равной  $C_{p1000}^\circ = 7,26$  кал/г-атом·град [1513].

Значения термодинамических функций калия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15 — 2300° К, приведены в табл. 367(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 281.

Термодинамические функции калия [табл. 367(II)] отличаются от значений, приведенных в справочнике Сталла и Зинке [3894] до 1000° К, не более чем на 0,07 кал/г-атом·град. Причина этих небольших расхождений — уточнение энтропии калия при низких температурах в результате измерений Робертса [3451], учтенных в настоящем Справочнике.

КФ. Уэструм и Питцер [4224] измерили теплоемкость фтористого калия в интервале 16—298° К и получили значения  $S_{298,15}^\circ = 15,91 \pm 0,1$  кал/моль·град и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 2391$  кал/моль. Значение  $S_{16}^\circ$ , полученное экстраполяцией теплоемкости к 0° К, равно 0,04 кал/моль·град. Энтальпию КФ при высоких температурах измерили Уэструм и Питцер [4224] (325—530° К) и Ляшенко [284] (429 — 1187° К). В интервале температур 298—500° К в Справочнике принимается уравнение для теплоемкости КФ, выведенное Уэструмом и Питцером [4224] (см. табл. 280). При температурах выше 500° К для твердого фтористого калия авторами Справочника было выведено линейное уравнение на основании значений  $C_{p500}^\circ = 12,92$  кал/моль·град [4224] и  $H_{1130}^\circ - H_{500}^\circ = 8550$  кал/моль. Последнее значение, а также значение теплоты плавления КФ  $\Delta H_{1130}^\circ = 6,75 \pm 0,3$  ккал/моль были взяты из таблицы справочника Келли [2363], составленной по данным Ляшенко [284]. Теплоемкость жидкого фтористого калия принята равной 16,0 кал/моль·град.

Значения термодинамических функций фтористого калия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15 — 3200° К, приведены в табл. 370(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 281.

<sup>1</sup> Дворкин и Бредиг [1431] получили недавно несколько меньшее значение теплоты плавления NaCl  $\Delta H_{1073}^\circ = 6,69 \pm 0,13$  ккал/моль.

**KCl.** Теплоемкость хлористого калия при низких температурах исследовалась неоднократно. Келли [2364] на основании ряда работ, выполненных до 1939 г., рекомендовал значение  $S^{\circ}_{298,15} = 19,76 \pm 0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В последующие годы измерения теплоемкости KCl при низких температурах провели Клузиус, Гольдман и Перлик [1135] (11—268° К), Стрелков, Ицкевич, Кострюков и Мирская [396, 397] (12—300° К), Кисом и Перлман [2342] (1,5—4,3° К) и Берг и Моррисон [753] (2,5—270° К). Данные всех этих авторов хорошо согласуются между собой и приводят к значениям  $S^{\circ}_{298,15} = 19,70 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $H^{\circ}_{298,15} - H^{\circ}_0 = 2710 \pm 10 \text{ кал/моль}$ . Для теплоемкости твердого KCl при высоких температурах в Справочнике принимается уравнение, выведенное Келли [2363] на основании ряда экспериментальных исследований энтальпии KCl (см. табл. 280). В 1951 г. было опубликовано исследование энтальпии KCl, проведенное Скуратовым и Лапушкиным [382] в интервале 675—933° К. Выведенное этими авторами линейное уравнение для теплоемкости KCl приводит при комнатных температурах к заниженным значениям, а при высоких температурах — к несколько завышенным значениям (на 2% в интервале 700—1000° К) по сравнению с уравнением Келли [2363]. Расхождения между значениями  $\Phi^*$  твердого хлористого калия, рассчитанными по данным [2363, 382], не превышают 0,08 кал/моль·град (в точке плавления KCl).

Теплота плавления хлористого калия  $\Delta H_{1043} = 6,1 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}^1$  и значение теплоемкости жидкого KCl приняты в Справочнике по рекомендации Келли [2363].

Значения термодинамических функций хлористого калия в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3100° К, приведены в табл. 372(II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi^*_T$  приведены в табл. 281.

**Rb и Cs.** Дофинэ, Мартин и Престон-Томас [1268] исследовали теплоемкость рубидия (25—325° К) и цезия (20—310° К). Сталл и Зинке [3894] по этим данным вычислили значения  $S^{\circ}_{298,15}$  и  $H^{\circ}_{298,15} - H^{\circ}_0$ , равные для рубидия 18,22 кал/г-атом·град и 1790 кал/г-атом и для цезия 20,16 кал/г-атом·град и 1859 кал/г-атом соответственно. Возможные погрешности

Таблица 281

Погрешности (в кал/моль·град) значений  $\Phi^*_T$  натрия, калия, рубидия, цезия и их соединений в твердом и жидком состояниях

| T°K  | 298   | 1000  | 1500  | 2000 | 3000 |
|------|-------|-------|-------|------|------|
| Na   | ±0,05 | ±0,15 | ±0,25 | ±0,4 | —    |
| NaF  | ±0,07 | ±0,15 | ±0,25 | ±0,4 | ±1,0 |
| NaCl | ±0,10 | ±0,2  | ±0,3  | ±0,5 | ±1,2 |
| K    | ±0,05 | ±0,15 | ±0,25 | ±0,4 | —    |
| KF   | ±0,10 | ±0,2  | ±0,3  | ±0,5 | ±1,2 |
| KCl  | ±0,05 | ±0,15 | ±0,3  | ±0,5 | ±1,2 |
| Rb   | ±0,3  | ±0,4  | ±0,7  | ±1,0 | —    |
| Cs   | ±0,4  | ±0,5  | ±0,8  | ±1,2 | —    |

значений энтропий при 298,15° К составляют для Rb и Cs приблизительно +0,3 и +0,4 кал/г-атом·град и обусловлены как сравнительно высокими величинами энтропии полученными при экстраполяции теплоемкости к 0° К по уравнению Дебая (для Rb  $S_{25} =$

<sup>1</sup> После окончания работы над данной главой были опубликованы результаты измерений теплоты плавления KCl, выполненные Дворкиным и Бредигом [1431]; согласно данным этих авторов  $\Delta H_{1043} = 6,34 \pm 0,13 \text{ ккал/моль}$ . В этой же работе есть указание на значение  $\Delta H_{1043} = 6,27 \text{ ккал/моль}$ , полученное в неопубликованной работе Дугласа.

= 3,44,  $\theta_D = 61^\circ \text{ K}$  и для Cs  $S_{20}^\circ = 3,91 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ,  $\theta_D = 44^\circ \text{ K}$ ), так и наличием у рубидия и цезия аномалий теплоемкости<sup>1</sup>.

Температуры плавления Rb и Cs приняты равными 312,0 [3508] и 301,8° K [1136], а теплоты плавления —  $\Delta H_{312} = 560$  и  $\Delta H_{301,8} = 510 \text{ кал/г-атом}$  [3894] соответственно. Согласно оценке Сталла и Зинке [3894], теплоемкость жидкого рубидия составляет  $7,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ , а жидкого цезия —  $7,6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

Значения термодинамических функций рубидия и цезия в твердом и жидком состояниях, вычисленные в интервале температур 293,15—2300° K, приведены в табл. 374 и 377 второго тома. Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 281.

Термодинамические функции рубидия и цезия не отличаются от значений, приведенных в справочнике Сталла и Зинке [3894] до 900° K.

## § 118. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием натрия является Na (крист.).

Na (газ). Результаты измерений давления насыщенных паров натрия, выполненных до 1955 г., были рассмотрены Эвансом, Якобсоном, Мансеном и Уагманом [1513]. Учитывая димеризацию атомов натрия в парах ( $D_0(\text{Na}_2) = 17,53 \pm 0,15 \text{ ккал/моль}$ ), авторы работы [1513] на основании ряда наиболее достоверных работ [2513, 3963, 1463, 3468, 3471, 1915, 4193, 2748] вычислили значение теплоты сублимации натрия  $\Delta H_{s_0} = 25,92 \pm 0,05 \text{ ккал/г-атом}$ . Внесение поправки, учитывающей различие между значениями теплоемкости натрия при низких температурах, принятыми в работе [1513] и в настоящем Справочнике, приводит к значению

$$\Delta H_{s_0}(\text{Na, крист.}) = \Delta H^\circ f_0(\text{Na, газ}) = 25,97 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}^2.$$

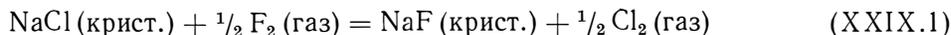
Na<sup>+</sup> (газ). Потенциал ионизации атома натрия  $41449,65 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(\text{Na}) = 118,515 \text{ ккал/г-атом},$$

принят по рекомендации Мур [2941]. Погрешность этого значения не превышает  $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ , или  $\pm 0,3 \text{ кал/г-атом}$ . Принятому значению потенциала ионизации соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{Na}^+, \text{газ}) = 144,485 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}.$$

NaF(крист.). Теплота реакции



измерялась Вартенбергом и Фитцнером [4162] и Шмицем и Шумахером [3641]. В этих работах были получены близкие значения, равные —39,3 и —39,5 ккал/моль. Этим значениям соответствуют теплоты образования кристаллического фтористого натрия —137,8 и —138,0 ккал/моль. Шмиц и Шумахер [3641] оценивают погрешность полученного ими значения в  $\pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ . Однако, учитывая большие трудности работы с фтором, а также то, что получение достаточно чистого элементарного фтора стало возможным только в последнее время, погрешность найденных в работах [4162, 3641] значений, по-видимому, должна быть значительно больше (порядка нескольких килокалорий на моль).

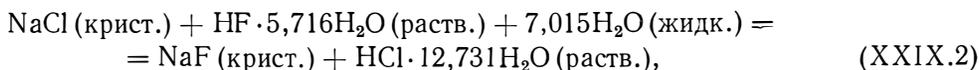
Значение теплоты образования фтористого натрия может быть вычислено на основании измерений теплоты нейтрализации раствора NaOH раствором HF. На основании этих данных Быховский, Россини и др. [813, 3508] вычислили значение  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -136,0 \text{ ккал/моль}$ . Основываясь на этих же данных, Воробьев и Скуратов [130, 129] вычислили  $\Delta H^\circ f_{298,16} =$

<sup>1</sup> Дофинэ и др. [1268] обнаружили у рубидия аномалию теплоемкости в области 150—200° K, связанную с термической предьсторией образца и имеющую гистерезисный характер. У исследованного авторами работы [1268] образца цезия, содержащего 0,3% кислорода, установлено три аномалии теплоемкости: а) слабая аномалия теплоемкости (около 2%) в области между 100 и 200° K; б) фазовый переход второго рода в интервале 262,5—272° K с теплотой перехода  $75 \text{ кал/г-атом}$ ; в) кажущееся «предплавление» цезия, начиная с 285° K.

<sup>2</sup> Кириллов и Грачев [229] провели тщательные измерения давления паров натрия выше его температуры кипения статическим методом в интервале 1153—1573° K (давления паров от 1 до 15 атм). Расчет теплоты сублимации натрия по этим данным с учетом димеризации паров приводит к значению теплоты сублимации  $\Delta H_{s_0} = 25,98 \pm 0,06 \text{ ккал/г-атом}$ , которое находится в хорошем соответствии с принятым в Справочнике.

$= -136,17 \pm 0,3$  ккал/моль. В работах [2568, 1993] было проведено новое измерение теплоты растворения фтористого натрия в воде. Полученное значение  $\Delta H_{298,16} = 213 \pm 10$  ккал/моль (бесконечное разбавление) значительно отличается от принятого в работах Россини и др. [813, 3508] и Воробьева и Скуратова [130, 129]<sup>1</sup> значения  $\Delta H_{298,16} = 60$  ккал/моль, основанного на устаревших измерениях Томсена [3981]. Внесение поправок, учитывающих более точные значения теплоты растворения NaF и теплоты растворения металлического натрия в воде (см. стр. 909), приводит к значению  $-136,4$  ккал/моль.

В 1958 г появилась работа Кухлина [1195], в которой были измерены теплоты растворения кристаллического фтористого и хлористого натрия в растворах плавиковой и соляной кислот. По этим данным автор работы [1195] нашел значение теплоты реакции



равное  $\Delta H_{298,16} = -1410 \pm 60$  ккал/моль, и вычислил для теплоты образования фтористого натрия значение  $\Delta H_{298,16}^{\circ f} = -136,3 \pm 0,2$  ккал/моль. Внесение поправки, учитывающей различие значений теплоты образования NaCl, принятых в работе [1195] и в настоящем Справочнике, приводит к значению

$$\Delta H_{298,15}^{\circ f}(\text{NaF, крист.}) = -136,6 \pm 0,3 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение, основанное на измерениях Кухлина [1195], является более точным по сравнению с вычисленным в работах [813, 3508, 130, 129] и принимается в настоящем Справочнике.

**NaF (газ).** Результаты расчетов значений теплоты сублимации фтористого натрия, выполненных на основании измерений давлений насыщенных паров, приведены в табл. 282.

В насыщенных парах фтористого натрия присутствуют димеризованные молекулы Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Миллер и Куш [2914] исследовали распределение скоростей молекул в молекулярном пучке паров фтористого натрия и нашли, что при 1146° К в насыщенных парах содержится 9% димера. Позднее Эйзенштадт, Ротберг и Куш [1472] провели более тщательные измерения тем же методом и нашли, что при 1170°К димер составляет 19% от общего давления. Результаты масс-спектрометрического исследования Берковича и Чупки [757] подтверждают

Таблица 282

Результаты вычисления теплоты сублимации NaF

| Авторы                                    | Год  | Метод                    | Интервал температуры, °К | Число измерений | $\Delta H_{S_0}^a$ , ккал/моль | $\Delta H_{S_0}^b$ , ккал/моль |
|---|------|--------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Вартенберг, Шульц [4170]                  | 1921 | Кипения                  | 1672—1835                | 5               | 65,6±0,2                       | 66,3                           |
| Руфф и др. [3563] . . . . .               | 1922 | »                        | 1699—1974                | 14              | 65,3±0,2                       | 66,1                           |
| Нива [3097] . . . . .                     | 1938 | Эффузионный              | 1053—1112                | 5               | 65,1±0,05                      | 65,5                           |
| Нарышкин [305] . . . . .                  | 1939 | Протока                  | 1188—1273                | 4               | 64,9±1,3                       | 65,4                           |
| Миллер, Куш [2914] . . . . .              | 1956 | Эффузионный              | 1115—1189                | 4               | 68,3±0,1                       | 68,7                           |
| Сенс и др. [3685] . . . . .               | 1957 | Протока                  | 1220—1348                | 16              | 65,8±0,1                       | 66,3                           |
| Пью, Барроу [3344] . . . . .              | 1958 | Эффузионный <sup>в</sup> | 1023—1166                | 63              | 66,8±0,4                       | 67,3                           |
| Эйзенштадт, Ротберг, Куш [1472] . . . . . | 1958 | Эффузионный              | 1113—1189                | 6               | 69,4±0,1                       | 69,8                           |

<sup>а</sup> Значения теплоты сублимации NaF, вычисленные без учета димеризации паров.

<sup>б</sup> Значения теплоты сублимации NaF, вычисленные с учетом димеризации паров.

<sup>в</sup> Вариант метода (метод «закручивания»).

<sup>1</sup> В работах [130, 129] для теплоты растворения NaF в 400 молях H<sub>2</sub>O было принято значение, равное  $200 \pm 20$  ккал/моль. Пересчет к бесконечному разбавлению приводит к значению, совпадающему с принятым Россини и др. [3508].

результаты работы [1472]. Измерения Пью и Барроу [3344] и Портера и Шонмейкера [3307] менее точны.

В последнем столбце табл. 282 приведены значения теплоты сублимации молекул NaF, вычисленные с приближенным учетом димеризации паров. При проведении расчетов концентрация димера в парах принималась равной 19% по данным [1472] и предполагалось, что содержание димера остается постоянным во всем интервале температуры.

Основной целью работ Куша и др. [2914, 1472] было определение молекулярного состава паров, а не значений давления насыщенного пара. Сами авторы оценивают погрешность измерений давления паров в  $\pm 50\%$ . Результаты измерений Нарышкина [305] недостаточно точны, и вычисленные по ним значения теплоты сублимации имеют большой разброс. Поэтому при выборе значения теплоты сублимации NaF эти работы не принимались в расчет.

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации NaF, среднее между результатами расчетов по данным [3097, 3344, 3563, 3685, 4170]

$$\Delta H_{s_0}(\text{NaF, крист.}) = 66,3 \pm 1 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность этого значения обусловлена в основном недостаточной точностью данных по давлению паров и по димеризации паров фтористого натрия.

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{NaF, газ}) = -69,74 \pm 1 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{NaF}) = 114,21 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Энергия диссоциации NaF была измерена в работе Пейджа и Сагдена [3164] на основании изучения изменения поглощения радиоволн пламенами, содержащими натрий, при введении в эти пламена фтора. Найденное Пейджем и Сагденом значение  $D_0(\text{NaF}) = 120 \text{ ккал/моль}$  существенно превышает вычисленное с использованием теплоты образования и сублимации фтористого натрия. Причины этого расхождения, превышающего погрешность значения, принятого в настоящем Справочнике, остаются непонятными. Следует отметить, что в случае LiF и KF найденные авторами работы [3164] значения  $D_0$  удовлетворительно согласуются с вычисленными с использованием теплоты образования и сублимации соответствующих веществ (см. стр. 888 и 912)<sup>1</sup>.

**NaCl (крист.).** В работах Россини и др. [3493, 3494, 813, 3508] были рассмотрены многочисленные данные по теплотам нейтрализации растворов едкого натра соляной кислотой<sup>2</sup>, теплотам растворения хлористого натрия и теплотам разбавления его растворов. В последней работе Россини и др. [3508] на основании этих данных рекомендовали значение теплоты образования кристаллического хлористого натрия  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -98,232 \text{ ккал/моль}$ . При проведении этого расчета принималось, что теплота образования раствора NaOH (бесконечное разбавление) составляет  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -112,236 \text{ ккал/моль}$ . Кетчен и Уоллес [2378, 2377] нашли близкое значение  $-112,37 \text{ ккал/моль}$ . Мессер, Фазолино и Талмейер [2859] выполнили новое, более точное измерение теплоты растворения металлического натрия в воде и нашли  $\Delta H_{298,16} = -44,23 \pm 0,13 \text{ ккал/моль}$ , что приводит к значению  $\Delta H^\circ f_{298,16} =$

<sup>1</sup> В работе [1010a] методом фотометрирования пламен также было получено значение  $D_0(\text{NaF}) = 121 \pm 7 \text{ ккал/моль}$ , значительно отличающееся от принятого в Справочнике.

<sup>2</sup> В работе [3182] была измерена теплота нейтрализации сильно разбавленных растворов серной и соляной кислот раствором едкого натра. Полученное значение  $\Delta H_{298,15} = -13,50 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}$  (бесконечное разбавление) значительно отличается от принятого в работе Россини и др. [3508]:  $\Delta H_{298,15} = -13,36 \text{ ккал/моль}$ . Значение из работы [3182] хорошо согласуется с результатами электрохимических измерений и является более точным, чем принятое Россини. Авторы работы [3182] считают, что основная причина различия этих значений заключается в неточной экстраполяции к бесконечному разбавлению результатов измерений при более высоких концентрациях [3508]. Поскольку в термодимический цикл, используемый для вычисления теплоты образования хлористого натрия, входит теплота нейтрализации растворов сравнительно высокой концентрации, то внести соответствующую поправку в результаты расчетов [3508] нет необходимости.

= -112,547 ккал/моль для теплоты образования бесконечно разбавленного раствора едкого натра <sup>1</sup>.

Пересчет значения, рекомендованного Россини и др. [3508], с учетом более точных данных по теплоте образования раствора едкого натра [2859] приводит к значению

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{NaCl, крист.}) = -98,54 \pm 0,2 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в Справочнике.

**NaCl (газ).** Наиболее точные данные по давлению насыщенных паров твердого хлористого натрия были получены эффузионным методом Ан. Н. Несмеяновым и Сазоновым [312] (745—948° К), Циммом и Майером [4389] (760—897° К) и Нива [3097] (883—973° К). Расчет теплоты сублимации хлористого натрия по этим данным без учета образования в парах полимерных молекул приводит к значениям  $54,58 \pm 0,13$ ;  $54,52 \pm 0,14$  и  $54,44 \pm 0,03$  ккал/моль соответственно.

Многочисленные данные по давлению насыщенных паров над расплавленным NaCl были рассмотрены Келли [2355]. Расчет теплоты сублимации NaCl, основанный на рекомендованных Келли значениях давлений насыщенных паров, приводит к величинам от 54,7 (1100° К) до 53,8 ккал/моль (1700° К). Опубликованные позднее данные Бартона и Блюма [669а], полученные в интервале 1330—1540° К методом кипения, приводят к значению 54,0 ккал/моль.

Полимеризацию молекул NaCl в парах исследовали ряд авторов. Данные, полученные Берковичем и Чупкой [757] и Гороховым, Ходеевым и Акишиным [165, 3], имеют качественный характер. Более надежные данные были получены Акишиным, Гороховым и Сидоровым [62] масс-спектрометрическим методом и Кушем с сотрудниками [2914, 1472] — методом изучения распределения скоростей молекул в молекулярном пучке. Данные этих авторов удовлетворительно согласуются между собой и показывают, что при 1000° К парциальное давление димера Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> составляет около 25% от общего давления, а тримера Na<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> — около 1% [62].

Используя эти соотношения между парциальными давлениями мономера, димера и тримера и наиболее надежные данные по давлению насыщенного пара над твердым NaCl [312, 4389, 3097], а также значения термодинамических функций Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (см. стр. 887), авторы Справочника вычислили теплоту диссоциации  $\Delta H_0 = 50,5$  ккал/моль <sup>2</sup> и константы равновесия диссоциации димера на мономер. Согласно этим данным, содержание димера в парах над твердым NaCl увеличивается с ростом температуры от 23% при 700° К до 30% вблизи температуры плавления, а для жидкого NaCl — медленно падает (23% при 1300° К и 16% в точке кипения 1738° К) <sup>3</sup>.

Расчеты теплоты сублимации NaCl с учетом сложного состава паров по данным Ан. Н. Несмеянова и Сазонова [312], Цимма и Майера [4389], Нива [3097] приводят к среднему значению  $\Delta H_{s0} = 55,1 \pm 0,2$  ккал/моль. Аналогичные расчеты по давлению насыщенных паров над жидким хлористым натрием [2355] приводят к среднему значению  $\Delta H_{s0} = 54,9 \pm 0,4$  ккал/моль, а по данным, полученным Бартоном и Блюмом [669а] (1330—1540° К, метод кипения), — к значению  $\Delta H_{s0} = 54,7$  ккал/моль.

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации хлористого натрия

$$\Delta H_{s0}(\text{NaCl, крист.}) = 55,1 \pm 0,5 \text{ ккал/моль,}$$

основанное на результатах измерения давления паров над твердым NaCl.

<sup>1</sup> В статье Ганна и Грина [1887], опубликованной после окончания работы над данной главой, было получено значение  $-112,483 \pm 0,006$  ккал/моль, которое, по-видимому, не менее достоверно, чем принятое в настоящем Справочнике на основании измерений Мессера, Фазолино и Талмейра [2859]. Разность этих двух значений в три раза меньше погрешности принятого значения теплоты образования NaCl.

<sup>2</sup> Это значение совпадает с полученным Эйзенштадтом, Ротбергом и Кушем [1472] по второму закону термодинамики и пересчитанное к 0° К с использованием термодинамических функций, принятых в Справочнике.

<sup>3</sup> В сообщении Бартона и Блюма [670] было проведено сопоставление результатов измерений давления насыщенного пара над жидким NaCl, полученных методом протока [670] и методом кипения [669а], и вычислены значения молекулярного веса насыщенного пара хлористого натрия. Эти данные соответствуют очень высокому содержанию димера в насыщенном паре (от 49 до 43% в интервале 1290—1416° К) и находятся в противоречии с данными других работ по определению состава насыщенных паров хлористого натрия. Следует отметить, что примененный авторами [670] метод расчета состава паров является косвенным; небольшие погрешности измерений давления паров могут привести к существенным ошибкам в значении среднего молекулярного веса паров.

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{NaCl, газ}) = -43,345 \pm 0,55 \text{ ккал/моль},$$
$$D_0(\text{NaCl}) = 97,865 \pm 0,55 \text{ ккал/моль}.$$

Бойтлер и Леви [804] на основании анализа электронных спектров паров хлористого натрия, полученных Леви [2596], нашли  $D_0(\text{NaCl}) = 97,4 \text{ ккал/моль}$ , что хорошо согласуется с приведенным выше значением. Однако вследствие сложности анализа электронных спектров щелочных галогенидов погрешность этого значения значительно больше, чем погрешность значения энергии диссоциации, вычисленного по термодимическим данным.

В работе Гурвича и Вейц [170] были измерены интенсивности резонансных линий атома натрия в спектрах пламени хлора с водородом, при добавлении в пламя определенных количеств солей натрия в виде раствора. При помощи этих данных авторами работы [170] были вычислены константы диссоциации NaCl и ее энергия диссоциации, равная  $98,5 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}$ . В пределах указанной погрешности это значение также совпадает с вычисленным по термодимическим данным<sup>1</sup>.

Стандартным состоянием калия является К (крист.).

К (газ). Эванс и др. [1513] при помощи наиболее точных данных [1463, 3056, 2064, 2490, 1562] по давлению насыщенных паров калия, опубликованных до 1955 г., вычислили значение теплоты сублимации одноатомного калия  $\Delta H_{s_0} = 21,71 \pm 0,08 \text{ ккал/г-атом}$ . В расчетах было учтено образование молекул  $K_2$ , причем для энергии диссоциации этой молекулы принималось значение  $11,85 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ . Проведенные за последнее время измерения теплоемкости калия при низких температурах (см. предыдущий параграф) позволили получить более точные значения термодинамических функций твердого и жидкого калия по сравнению с принятыми авторами [1513]. Введение соответствующих поправок приводит к значению

$$\Delta H_{s_0}(\text{К, крист.}) = \Delta H^\circ f_0(\text{К, газ}) = 21,59 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом},$$

принимаемому в Справочнике<sup>2</sup>.

$K^+$ (газ). Значение потенциала ионизации атома калия принято в соответствии с рекомендацией Мур [2941] равным  $35009,78 \text{ см}^{-1}$ , или

$$I(\text{К}) = 100,102 \text{ ккал/г-атом}.$$

Погрешность этого значения не превышает  $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ , или  $\pm 0,3 \text{ кал/г-атом}$ . Принятому значению потенциала ионизации соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(K^+, \text{ газ}) = 121,692 \pm 0,1 \text{ ккал/г-атом}.$$

KF (крист.). Результаты исследований теплоты растворения кристаллического фтористого калия в воде, теплоты нейтрализации раствора едкого калия плавиковой кислотой и теплоты растворения металлического калия в воде были критически рассмотрены Быховским, Россини и др. [3508, 813]. На основании этих данных Россини и др. [3508] было вычислено значение теплоты образования кристаллического фтористого калия  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -134,46 \text{ ккал/моль}$ . Это значение принимается в большинстве обзоров и оригинальных работ.

Внесение поправки, учитывающей уточненное значение теплоты растворения металлического калия в воде (см. раздел по KCl), приводит к значению

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{KF, крист.}) = -134,8 \pm 0,5 \text{ ккал/моль},$$

которое принимается в Справочнике.

<sup>1</sup> Близкое значение  $D_0(\text{NaCl}) = 97,5 \pm 2 \text{ ккал/моль}$  было получено методом фотометрии пламен в работе [1010a].

<sup>2</sup> Грачев и Кириллов [166a] измерили давление насыщенных паров калия статическим методом в интервале температур 823—1553° К (давление паров от  $4,6 \cdot 10^{-2}$  до 23 атм). Расчет теплоты сублимации калия по этим данным приводит к значению теплоты сублимации калия  $21,6 \pm 0,15 \text{ ккал/г-атом}$ , которое удовлетворительно согласуется с принятым в Справочнике значением.

**KF (газ).** В табл. 283 приведены значения теплоты сублимации KF, вычисленные по результатам измерений давления насыщенных паров, проведенных различными авторами.

В насыщенных парах фтористого калия имеются ассоциированные молекулы. Эйзенштадт, Ротберг и Куш [1472] изучили распределение скоростей в молекулярном пучке паров фтористого калия и нашли, что парциальное давление димера  $K_2F_2$  составляет при  $1000^\circ K$  около 12% от общего давления паров. С этими данными согласуются результаты измерений Берковича и Чупки [757] и Пью и Барроу [3344]. На основании данных [1472] по составу пара фтористого калия были вычислены приведенные в последнем столбце табл. 283 значения теплоты сублимации KF с учетом образования димера.

В Справочнике для теплоты сублимации KF принимается значение

$$\Delta H_{s_0}(\text{KF, крист.}) = 56,7 \pm 1,0 \text{ ккал/моль,}$$

которое является средним из вычисленных на основании измерений [4170, 3563, 3097, 305, 3344]<sup>1</sup> с учетом димеризации паров фтористого калия.

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0(\text{KF, газ}) = -77,741 \pm 1,1 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{KF}) = 117,831 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 283

Результаты вычисления теплоты сублимации KF

| Авторы                                    | Год  | Метод                    | Интервал температуры, °K | Число измерений | $\Delta H_{s_0}^a$ , ккал/моль | $\Delta H_{s_0}^b$ , ккал/моль |
|---|------|--------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Вартенберг, Шульц [4170]                  | 1921 | Кипения                  | 1624—1777                | 5               | $56,9 \pm 0,5$                 | 57,3                           |
| Руфф и др. [3563] . . . . .               | 1922 | »                        | 1551—1773                | 6               | $56,55 \pm 0,2$                | 56,9                           |
| Нива [3097] . . . . .                     | 1938 | Эффузионный              | 913—973                  | 5               | $55,1 \pm 0,05$                | 55,3                           |
| Нарышкин [305] . . . . .                  | 1939 | Протока                  | 1023—1233                | 4               | $56,2 \pm 0,4$                 | 56,5                           |
| Пью, Барроу [3344] . . . . .              | 1958 | Эффузионный <sup>в</sup> | 902—1023                 |                 | $57,7 \pm 0,3$                 | 57,9                           |
| Эйзенштадт, Ротберг, Куш [1472] . . . . . | 1958 | Эффузионный              | 972—1050                 | 6               | $59,0 \pm 0,1$                 | 59,2                           |

<sup>a</sup> Значения теплоты сублимации KF, вычисленные без учета димеризации паров.

<sup>b</sup> Значения теплоты сублимации KF, вычисленные с учетом димеризации паров.

<sup>в</sup> Вариант эффузионного метода (метод «закручивания»).

Приведенное выше значение энергии диссоциации KF практически совпадает с найденным Пейджем и Сагденом [3164] значением  $D_0(\text{KF}) = 117 \text{ ккал/моль}$ . В работе Пейджа и Сагдена значение  $D_0(\text{KF})$  было найдено в результате исследования поглощения радиоволн в пламенах, содержащих небольшие количества калия и фтора<sup>2</sup>.

Исследования электронных спектров молекулы KF, выполненные Барроу и Каунтом [648], позволили этим авторам вычислить значение энергии диссоциации фтористого калия  $D_0(\text{KF}) = 122,6 \text{ ккал/моль}$ , что значительно превышает значения, принятые в Справочнике. Погрешность этого значения значительно превышает погрешность значения, вычисленного по термохимическим данным, так как спектры молекул щелочных галогенидов имеют диффузный характер (см. стр. 897).

<sup>1</sup> Абсолютные значения давления насыщенного пара KF, полученные в работе Эйзенштадта, Ротберга и Куша [1472], неточны, так же как в случаях LiF и NaF (см. выше).

<sup>2</sup> В работе [1010a] методом фотометрии пламен получено совпадающее значение  $D_0(\text{KF}) = 117 \pm 8 \text{ ккал/моль}$ .

**KCl (крист.).** Общепринятое значение теплоты образования хлористого калия  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -104,175$  ккал/моль было вычислено Россини и др. [813, 3508] на основании критического анализа данных по теплоте растворения хлористого калия, теплоте растворения металлического кали в воде и теплоте нейтрализации растворов едкого кали соляной кислотой.

Для теплоты растворения одного моля хлористого калия в 200 молях воды Россини и др. [3508] приняли значение 4201 ккал/моль. Тщательное исследование теплоты этой реакции было выполнено Мищенко и Каганович [301] с целью рекомендации этой реакции в качестве калориметрического стандарта. В работе [301] было найдено значение  $4194 \pm 3$  ккал/моль. Саннер и Уодсо [3901] нашли несколько меньшее значение  $4181 \pm 3$  ккал/моль. Разность между значениями из работ [301, 3901] и значением, принятым Россини и др. [3508], несущественна при вычислении теплоты образования хлористого калия.

Существенному пересмотру подверглось значение теплоты растворения металлического калия в воде и связанное с ним значение теплоты образования раствора едкого кали. Россини и др. [3508] принимали на основании сравнительно старых данных значение теплоты образования раствора едкого кали (бесконечное разбавление)  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -115,0$  ккал/моль. В работе Кетчен и Уоллес [2378, 2377] было найдено несколько отличающееся значение  $-115,22$  ккал/моль. Мессер, Фазолино и Талмейер [2859] провели новое, более точное измерение этой величины и нашли  $\Delta H^\circ f_{298,16} = -115,367 \pm 0,1$  ккал/моль<sup>1</sup>.

Учет более точных данных [2859] по теплоте растворения металлического калия в воде приводит к значению теплоты образования хлористого калия

$$\Delta H^\circ f_{298,15} (\text{KCl, крист.}) = -104,5 \pm 0,2 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в Справочнике.

**KCl (газ).** Давление насыщенных паров твердого и жидкого хлористого калия исследовалось в многочисленных работах (см. обзоры Келли [2355] и Пью и Барроу [3344]). На основании наиболее надежных данных, полученных для твердого хлористого калия Ан. Несмеяновым и Сазоновым [313] (753—897° К), Нива [3097] (853—955° К), Брэдли и Волансом [888] (673—873° К), Тредуэллом и Вернером [4016] (859—1024° К) и Пью и Барроу [3344] (819—945° К), были вычислены значения теплоты сублимации хлористого калия при 0° К, среднее из которых составляет  $53,2 \pm 0,1$  ккал/моль.

Келли [2355] рассмотрел результаты восьми работ по измерению давления паров жидкого хлористого калия (1043—1773° К); его вычисления приводят к среднему значению:  $\Delta Hs_0 = 52,8$  ккал/моль. Расчет по данным Бартона и Блюма [669a] (1270—1540° К), полученным методом кипения, приводит к такому же значению.

Согласно данным Миллера и Куша [2914] по распределению скоростей молекул в молекулярном пучке, количество димера в парах хлористого калия составляет около 10% в интервале 800—1000° К. Приближенный учет димеризации паров KCl приводит к значениям  $\Delta Hs_0 = 53,4$  ккал/моль по измерениям давления паров над твердым хлористым калием и  $\Delta Hs_0 = 53,1$  ккал/моль — над жидким.

Принятое в Справочнике значение

$$\Delta Hs_0 (\text{KCl, крист.}) = 53,4 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$$

основано на данных по давлению паров над твердым KCl. Высокая точность этого значения обусловлена достоверностью данных по давлению насыщенных паров твердого хлористого калия, отсутствием в парах значительных количеств ассоциированных молекул и относи-

<sup>1</sup> В работе Ганна и Грина [1887], опубликованной после завершения работы над материалами этой главы, было получено значение  $\Delta H^\circ f_{298,15} = -115,323 \pm 0,010$  ккал/моль, которое, по-видимому, не менее достоверно, чем принятое в Справочнике значение, полученное в работе [2859]. Расхождение этих двух значений (0,044 ккал/моль) меньше погрешности принятого в Справочнике значения.

тельно высокой точностью термодинамических функций твердого и газообразного хлористого калия при  $T \leq 1000^\circ \text{K}$  <sup>1</sup>.

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\Delta H^\circ f_0 (\text{KCl, газ}) = -51,018 \pm 0,36 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0 (\text{KCl}) = 101,158 \pm 0,38 \text{ ккал/моль.}$$

Бойтлер и Леви [804] и Барроу и Каунт [648] в результате анализа электронного спектра KCl нашли значения энергии диссоциации 101,2 и 108,1 ккал/моль соответственно. Учетываемая сложность электронных спектров щелочных галогенидов, такое расхождение не может считаться неожиданным; в пределах возможных погрешностей эти значения удовлетворительно согласуются с вычисленными по термохимическим данным <sup>2</sup>.

Стандартными состояниями рубидия и цезия являются **Rb (крист.)** и **Cs (крист.)**.

**Rb (газ), Cs (газ).** Сталл и Зинке [3894] рассмотрели результаты измерений давления насыщенных паров рубидия [2398, 3555, 3665, 1918] и цезия [1918, 1624, 3949, 2490] и с учетом

Таблица 284

Принятые значения (в ккал/моль) термохимических величин щелочных металлов и их соединений

| Вещество        | Состояние | $D_0, \Delta H_{s0}$<br>или $I_0$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|-----------------|-----------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Na              | Крист.    | 25 970 <sup>a</sup>               | 0                    | 0                           | 0                           | 1498                           | 1532                           |
| Na              | Газ       | —                                 | 25 970               | 25 928                      | 25 919                      | 1456                           | 1481                           |
| Na <sup>+</sup> | »         | 118 515 <sup>b</sup>              | 144 485              | 145 899                     | 145 915                     | 1456                           | 1481                           |
| NaF             | Крист.    | 66 300 <sup>a</sup>               | -136 040             | -136 604                    | -136 600                    | 1971                           | 2027                           |
| NaF             | Газ       | 114 210                           | -69 740              | -70 110                     | -70 123                     | 2165                           | 2205                           |
| NaCl            | Крист.    | 55 100 <sup>a</sup>               | -98 445              | -98 547                     | -98 540                     | 2473                           | 2534                           |
| NaCl            | Газ       | 97 865                            | -43 345              | -43 667                     | -43 678                     | 2253                           | 2296                           |
| K               | Крист.    | 21 590 <sup>a</sup>               | 0                    | 0                           | 0                           | 1659                           | 1695                           |
| K               | Газ       | —                                 | 21 590               | 21 387                      | 21 376                      | 1456                           | 1481                           |
| K <sup>+</sup>  | »         | 100 102 <sup>b</sup>              | 121 692              | 122 945                     | 122 959                     | 1456                           | 1481                           |
| KF              | Крист.    | 56 700 <sup>a</sup>               | -134 441             | -134 804                    | -134 800                    | 2333                           | 2391                           |
| KF              | Газ       | 117 831                           | -77 741              | -78 228                     | -78 242                     | 2209                           | 2250                           |
| KCl             | Крист.    | 53 400 <sup>a</sup>               | -104 418             | -104 505                    | -104 500                    | 2649                           | 2710                           |
| KCl             | Газ       | 101 158                           | -51 018              | -51 437                     | -51 449                     | 2317                           | 2361                           |
| Rb              | Крист.    | 19 909 <sup>a</sup>               | 0                    | 0                           | 0                           | 1753                           | 1790                           |
| Rb              | Газ       | —                                 | 19 909               | 19 612                      | 19 600                      | 1456                           | 1481                           |
| Rb <sup>+</sup> | »         | 96 331 <sup>b</sup>               | 116 240              | 117 399                     | 117 412                     | 1456                           | 1481                           |
| Cs              | Крист.    | 19 048 <sup>a</sup>               | 0                    | 0                           | 0                           | 1822                           | 1859                           |
| Cs              | Газ       | —                                 | 19 048               | 18 682                      | 18 670                      | 1456                           | 1481                           |
| Cs <sup>+</sup> | »         | 89 800 <sup>b</sup>               | 108 848              | 109 938                     | 109 951                     | 1456                           | 1481                           |

<sup>a</sup> Приведено значение теплоты сублимации.

<sup>b</sup> Приведены значения потенциалов ионизации соответствующих нейтральных атомов.

<sup>1</sup> Бартон и Блюм [670] вычислили значения среднего молекулярного веса насыщенных паров над жидким хлористым калием в интервале 1250—1473° К. Эти данные свидетельствуют, что содержание димерных молекул в парах хлористого калия относительно велико (32—27%). Однако, так же как в случае хлористого натрия, точность измерений в этой работе, по-видимому, невелика.

<sup>2</sup> В работе [1010a] методом фотометрии пламен было получено значение  $D_0(\text{KCl}) = 99,6 \pm 2$  ккал/моль.

образования в парах молекул  $\text{Rb}_2$  и  $\text{Cs}_2$ <sup>1</sup> вычислили значения теплоты сублимации этих элементов при 298,15°K

$$\begin{aligned}\Delta H_{s_{298,15}}(\text{Rb, крист.}) &= \Delta H_{f_{298,15}}^{\circ}(\text{Rb, газ}) = 19,6 \pm 0,3 \text{ ккал/г-атом,} \\ \Delta H_{s_{298,15}}(\text{Cs, крист.}) &= \Delta H_{f_{298,15}}^{\circ}(\text{Cs, газ}) = 18,67 \pm 0,3 \text{ ккал/г-атом,}\end{aligned}$$

которые принимаются в настоящем Справочнике.

**$\text{Rb}^+$  (газ),  $\text{Cs}^+$  (газ).** Потенциалы ионизации газообразных атомов рубидия и цезия приняты в соответствии с рекомендацией Мур [2941] равными 33691,32 и 31406,71  $\text{см}^{-1}$  соответственно, или

$$\begin{aligned}I(\text{Rb}) &= 96,331 \text{ ккал/г-атом,} \\ I(\text{Cs}) &= 89,800 \text{ ккал/г-атом.}\end{aligned}$$

Погрешности этих значений не превышают  $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ , или  $\pm 0,3 \text{ ккал/г-атом}$ . Принятым значениям потенциалов ионизации соответствуют

$$\begin{aligned}\Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{Rb}^+, \text{газ}) &= 116,24 \pm 0,3 \text{ ккал/г-атом,} \\ \Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{Cs}^+, \text{газ}) &= 108,848 \pm 0,3 \text{ ккал/г-атом.}\end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Для энергии диссоциации двухатомных молекул рубидия и цезия авторы работы [3894] в соответствии с рекомендациями [2020, 1513] приняли значения  $D_0(\text{Rb}_2) = 11,30 \pm 0,3$  и  $D_0(\text{Cs}_2) = 10,38 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ .

## ЦИРКОНИЙ, СВИНЕЦ, РТУТЬ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

(Zr, ZrO, ZrO<sub>2</sub>, Pb, PbO, PbF, PbF<sub>2</sub>, Hg, HgF)

В настоящей главе рассмотрены данные, необходимые для вычисления термодинамических величин ртути, циркония, свинца и некоторых их соединений с кислородом и фтором. Помимо элементарной ртути в Справочнике рассмотрено еще одно ее соединение — HgF. Отсутствие в Справочнике данных по HgO объясняется тем, что это соединение в газовой фазе разлагается практически полностью на элементы. В конденсированном состоянии окись ртути также малоустойчива: уже при 750°K давление продуктов диссоциации достигает 1 атм [917].

Приведенные в Справочнике данные по Zr, ZrO и ZrO<sub>2</sub> дают достаточно точное представление о термодинамических свойствах системы Zr — O.

Помимо приведенного в Справочнике простейшего окисла свинца PbO, в конденсированном состоянии известны также Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PbO<sub>2</sub>; однако эти соединения при нагревании распадаются на кислород и PbO. В газообразном состоянии устойчив только один окисел свинца — PbO. Таким образом, термодинамические свойства системы Pb — O при высоких температурах могут быть представлены достаточно точно имеющимися в Справочнике данными. Однако при более низких температурах (примерно, ниже 550°C — температуры превращения Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в PbO) необходимо учитывать образование высших окислов свинца в конденсированном состоянии.

Рассмотренные в Справочнике соединения PbF и PbF<sub>2</sub> достаточно точно представляют свойства системы Pb — F, так как четырехфтористый свинец PbF<sub>4</sub> при высоких температурах распадается на PbF<sub>2</sub> и фтор.

## § 119. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

**Zr.** Атом циркония в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ , которой соответствуют термы  $^3F, ^3P, ^1D, ^1G, ^1S$ .

Возбуждение одного из  $5s^2$ -электронов приводит к возникновению группы термов  $\dots 4d^2 5s(^4F)nl$ , сериальная граница которой расположена на  $56\,961\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния. Эта группа состоит из триплетных и квинтетных уровней со значениями  $L = l - 3, l - 2, \dots, l + 3$ .

Одновременное возбуждение двух  $5s$ -электронов, а также других электронов атома Zr приводит к возникновению большого количества групп термов. В табл. 285 приведены группы термов, учитываемые в последующих расчетах, с указанием их сериальных границ и мультиплетности термов. Как видно из таблицы, эти группы возникают при возбуждении одного или двух  $5s$ -электронов. Остальные группы термов не учитывались, поскольку их уровни имеют энергии возбуждения порядка  $70\,000\text{ см}^{-1}$  и выше.

В табл. 286 приведены уровни энергии атома циркония, соответствующие указанным группам термов; энергии их возбуждения приняты на основании значений, рекомендуемых Мур [2941]. Уровни с близкими по величине энергиями возбуждения объединены в один с суммарным статистическим весом и средней энергией возбуждения.

В сводке [2941] приводятся данные только для небольшого числа термов указанных групп. Это в основном термы с электронными конфигурациями  $\dots 4d^2 5s 5p$  и  $\dots 4d^3 5s$ . Все термы, наблюдавшиеся экспериментально в спектрах атома циркония, были отнесены в соответствии

Таблица 285

## Рассматриваемые в Справочнике группы термов атома Zg

| Группа                                       | Терм              | Мультиплетность  | Серийная граница, см <sup>-1</sup> |
|--|-------------------|------------------|------------------------------------|
| ...4d <sup>2</sup> 5s (4F) nl                | L-3  , ...,   L+3 | Триплет, квинтет | 56 961                             |
| ...4d <sup>3</sup> (4F) nl <sup>I</sup>      | L-3  , ...,   L+3 | » »              | 59 350                             |
| ...4d <sup>2</sup> 5s (2D) nl <sup>II</sup>  | L-2  , ...,   L+2 | Синглет, триплет | 60 479                             |
| ...4d <sup>2</sup> 5s (2P) nl <sup>III</sup> | L-1  , L,   L+1   | » »              | 62 060                             |
| ...4d <sup>2</sup> 5s (2F) nl <sup>IV</sup>  | L-3  , ...,   L+3 | » »              | 62 187                             |
| ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) nl <sup>V</sup>   | L-1  , L,   L+1   | Триплет, квинтет | 63 937                             |
| ...4d <sup>3</sup> (2G) nl <sup>VI</sup>     | L-4  , ...,   L+4 | Синглет, триплет | 64 090                             |
| ...4d <sup>3</sup> (4P) nl <sup>VII</sup>    | L-1  , L,   L+1   | Триплет, квинтет | 65 901                             |
| ...4d <sup>3</sup> (2H) nl <sup>VIII</sup>   | L-5  , ...,   L+5 | Синглет, триплет | 68 266                             |

Таблица 286

## Уровни энергии атома циркония

| Номер уровня | Состояние   |  | Статистический вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|--------------|---|--|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация                                    | терм   |                    |                           |
| 0            | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>3</sup> F <sub>2</sub>                                | 5                  | 0                         |
| 1            | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>3</sup> F <sub>3</sub>                                | 7                  | 570,41                    |
| 2            | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                                | 9                  | 1240,84                   |
| 3            | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> P <sub>0</sub>  | 6                  | 4187,90                   |
| 4            | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>3</sup> P <sub>1</sub>                                | 3                  | 4376,28                   |
| 5            | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>5</sup> F <sub>1</sub>                                | 3                  | 4870,53                   |
| 6            | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>5</sup> F <sub>2</sub>                                | 5                  | 5023,41                   |
| 7            | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>1</sup> D   | 5                  | 5101,68                   |
| 8            | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>5</sup> F <sub>3</sub>                                | 7                  | 5249,07                   |
| 9            | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>5</sup> F <sub>4</sub>                                | 9                  | 5540,54                   |
| 10           | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>5</sup> F <sub>5</sub>                                | 11                 | 5888,93                   |
| 11           | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>1</sup> G <sub>4</sub>                                | 9                  | 8057,30                   |
| 12           | ...4d <sup>3</sup> (4P) 5s                                  | <sup>5</sup> P <sub>1</sub>                                | 3                  | 10885                     |
| 13           | ...4d <sup>3</sup> (4P) 5s                                  | <sup>5</sup> P <sub>2</sub>                                | 5                  | 11017                     |
| 14           | ...4d <sup>3</sup> (4P) 5s                                  | <sup>5</sup> P <sub>3</sub>                                | 7                  | 11258                     |
| 15           | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>3</sup> F <sub>2</sub>                                | 5                  | 11641                     |
| 16           | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>3</sup> F <sub>3</sub>                                | 7                  | 11956                     |
| 17           | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5s                                  | <sup>3</sup> F <sub>4</sub>                                | 9                  | 12342                     |
| 18           | ...4d <sup>3</sup> (2G) 5s                                  | <sup>3</sup> G <sub>3</sub>                                | 7                  | 12503                     |
| 19           | ...4d <sup>3</sup> (2G) 5s                                  | <sup>3</sup> G <sub>4</sub> , <sup>3</sup> G <sub>5</sub>  | 20                 | 12768                     |
| 20           | ...4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>                          | <sup>1</sup> S   | 1                  | 13142                     |
| 21           | ...4d <sup>3</sup> (2D) 5s                                  | <sup>3</sup> D <sub>1</sub>                                | 3                  | 14123                     |
| 22           | ...4d <sup>3</sup> (2D) 5s                                  | <sup>3</sup> D <sub>2</sub>                                | 5                  | 14349                     |
| 23           | ...4d <sup>3</sup> (2D) 5s                                  | <sup>3</sup> D <sub>3</sub>                                | 7                  | 14697                     |
| 24           | ...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2H) 5s | <sup>5</sup> G <sub>2</sub><br><sup>3</sup> H <sub>4</sub> | 14                 | 14789                     |
| 25           | ...4d <sup>3</sup> (2H) 5s                                  | <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                                | 11                 | 14989                     |

Таблица 286 (продолжение)

| Номер<br>уровня | Состояние  |   | Статисти-<br>ческий вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|---|-------------------------|------------------------------|
|                 | электронная<br>конфигурация  | терм  |                         |                              |
| 26              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> H) 5s<br>...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> F) 5s                             | <sup>3</sup> H <sub>6</sub><br><sup>3</sup> F <sub>2</sub>                                      | 18                      | 15127                        |
| 27              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> G <sub>3</sub>   | 7                       | 15201                        |
| 28              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> F) 5s  | <sup>3</sup> F <sub>3</sub>   | 7                       | 15457                        |
| 29              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> F) 5s<br>...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p                          | <sup>3</sup> F <sub>4</sub><br><sup>5</sup> G <sub>4</sub>                                      | 18                      | 15710                        |
| 30              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> P) 5s  | <sup>3</sup> P  | 9                       | 15932                        |
| 31              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> G <sub>5</sub> , <sup>3</sup> F <sub>2</sub>                                       | 16                      | 16311                        |
| 32              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>3</sup> F <sub>1</sub>   | 3                       | 16787                        |
| 33              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>3</sup> F <sub>3</sub>   | 7                       | 16844                        |
| 34              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) 5s                          | <sup>5</sup> G <sub>6</sub> , <sup>5</sup> F <sub>2</sub><br><sup>3</sup> P <sub>1</sub>        | 21                      | 17009                        |
| 35              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) 5s  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>   | 5                       | 17143                        |
| 36              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) 5s<br>...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) 5s                             | <sup>3</sup> P <sub>0</sub><br><sup>1</sup> D <sub>2</sub>                                      | 6                       | 17244                        |
| 37              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> F <sub>3</sub> , <sup>3</sup> D <sub>1</sub>                                       | 10                      | 17424                        |
| 38              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>2</sup> D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p                       | <sup>1</sup> D<br><sup>3</sup> F <sub>4</sub>   | 14                      | 17542                        |
| 39              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> G) 5s  | <sup>1</sup> G <sub>4</sub>   | 9                       | 17753                        |
| 40              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> F <sub>4</sub> , <sup>3</sup> D <sub>3</sub>                                       | 14                      | 17826                        |
| 41              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> F <sub>5</sub> , <sup>3</sup> D <sub>3</sub>                                       | 18                      | 18264                        |
| 42              | ...4d <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> H) 5s  | <sup>1</sup> H  | 11                      | 18739                        |
| 43              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>0,1</sub>   | 4                       | 19067                        |
| 44              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>2</sub>   | 5                       | 19324                        |
| 45              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>3</sub>   | 7                       | 19626                        |
| 46              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>4</sub>   | 9                       | 19834                        |
| 47              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>2</sup> P) 5p   | <sup>3</sup> P  | 9                       | 20458                        |
| 48              | ...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>2</sup> P) 5p | <sup>5</sup> D <sub>3, 1, 2</sub><br><sup>3</sup> G <sub>3</sub><br><sup>3</sup> S <sub>1</sub> | 19                      | 21880                        |
| 49              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p<br>...4d <sup>4</sup>   | <sup>3</sup> G <sub>4</sub><br><sup>5</sup> D <sub>3</sub>                                      | 16                      | 22144                        |
| 50              | ...4d <sub>4</sub>   | <sup>5</sup> D <sub>4</sub>   | 9                       | 22398                        |
| 51              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 5p   | <sup>3</sup> G <sub>5</sub>   | 11                      | 22564                        |
| 52              | ...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>2</sup> P) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s ( <sup>2</sup> D) 5p                       | <sup>1</sup> D<br><sup>1</sup> F  | 12                      | 22816                        |

Таблица 286 (продолжение)

| Номер<br>уровня | Состояние  |  | Статисти-<br>ческий<br>вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|--|----------------------------|---------------------------|
|                 | электронная конфигура-<br>ция  | терм   |                            |                           |
| 53              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p  | <sup>3</sup> D <sub>1</sub> , <sup>5</sup> S <sub>2</sub> , <sup>5</sup> D <sub>0</sub>  | 9                          | 23067                     |
| 54              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p  | <sup>3</sup> D <sub>2</sub> , <sup>5</sup> D <sub>1</sub>  | 8                          | 23292                     |
| 55              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 5p  | <sup>3</sup> D <sub>3</sub> , <sup>5</sup> D <sub>2</sub><br><sup>3</sup> F <sub>2,3</sub>   | 24                         | 23585                     |
| 56              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p  | <sup>5</sup> D <sub>3</sub>  | 7                          | 23889                     |
| 57              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p   | <sup>3</sup> F <sub>4</sub>  | 9                          | 24006                     |
| 58              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>4</sub><br><sup>1</sup> F  | 16                         | 24381                     |
| 59              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 5p  | <sup>5</sup> P <sub>1,2</sub><br><sup>5</sup> G <sub>2</sub> , <sup>3</sup> G <sub>3</sub>   | 20                         | 25648                     |
| 60              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 5p  | <sup>5</sup> P <sub>3</sub><br><sup>5</sup> G <sub>3</sub>   | 14                         | 25935                     |
| 61              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2P) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2D) 5p | <sup>3</sup> G <sub>4</sub><br><sup>3</sup> F <sub>2</sub><br><sup>3</sup> D <sub>1</sub><br><sup>1</sup> F  | 24                         | 26103                     |
| 62              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2P) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p                               | <sup>5</sup> G <sub>4</sub> , <sup>3</sup> G <sub>5</sub><br><sup>3</sup> D <sub>2</sub><br><sup>3</sup> F <sub>3</sub>                                | 32                         | 26430                     |
| 63              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p   | <sup>5</sup> G <sub>5</sub>  | 11                         | 26766                     |
| 64              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p                               | <sup>3</sup> D <sub>1</sub><br><sup>1</sup> G <sub>4</sub><br><sup>3</sup> F <sub>4</sub>  | 21                         | 26930                     |
| 65              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2P) 5p  | <sup>5</sup> G <sub>6</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub><br><sup>3</sup> D <sub>3</sub>   | 25                         | 27167                     |
| 66              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p                                  | <sup>3</sup> D <sub>3</sub><br><sup>3</sup> D <sub>2</sub><br><sup>3</sup> P   | 21                         | 27554                     |
| 67              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2G) 5p  | <sup>3</sup> F <sub>2</sub><br><sup>3</sup> H <sub>4</sub>   | 14                         | 27897                     |
| 68              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>3</sup> (2G) 5p  | <sup>3</sup> F <sub>3</sub><br><sup>3</sup> P *<br><sup>3</sup> H <sub>5</sub>   | 27                         | 28191                     |
| 69              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2G) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p | <sup>3</sup> G <sub>3</sub> , <sup>3</sup> F <sub>4</sub><br><sup>3</sup> H <sub>6</sub><br><sup>5</sup> F <sub>1</sub><br><sup>3</sup> P <sub>0</sub> | 33                         | 28538                     |

Таблица 286 (продолжение)

| Номер<br>уровня | Состояние  |   | Статисти-<br>ческий<br>вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|---|----------------------------|---------------------------|
|                 | электронная конфигура-<br>ция  | терм  |                            |                           |
| 70              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 5p   | <sup>3</sup> P <sub>1,2</sub> , <sup>3</sup> D <sub>1</sub><br><sup>3</sup> G <sub>4</sub><br><sup>5</sup> F <sub>3</sub>   | 27                         | 28798                     |
| 71              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p   | <sup>5</sup> F <sub>4</sub><br><sup>3</sup> G <sub>5</sub><br><sup>1</sup> P, <sup>3</sup> D <sub>1</sub>   | 28                         | 29050                     |
| 72              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2D) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 5p  | <sup>3</sup> D <sub>3</sub><br><sup>5</sup> F <sub>5</sub> , <sup>5</sup> D <sub>0</sub>  | 19                         | 29442                     |
| 73              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>1,2</sub>   | 8                          | 29784                     |
| 74              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 5p   | <sup>5</sup> D <sub>3,4</sub>   | 16                         | 30255                     |
| 75              | ...4d <sup>3</sup> (2G) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (4P) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2F) 5p  | <sup>1</sup> G<br><sup>3</sup> S <sub>1</sub><br><sup>3</sup> G <sub>3,4</sub>  | 28                         | 31412                     |
| 76              | ...4d <sup>3</sup> (2F) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>2</sup> 5s (2P) 5p  | <sup>3</sup> G <sub>5</sub> , <sup>3</sup> F <sub>2</sub><br><sup>3</sup> H *<br><sup>1</sup> P   | 52                         | 32458                     |
| 77              | ...4d <sup>3</sup> (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4P) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p    | <sup>3</sup> F <sub>3</sub><br><sup>3</sup> S <sub>1</sub> , <sup>3</sup> D <sub>0,1</sub><br><sup>3</sup> G *<br><sup>3</sup> F<br><sup>3</sup> D <sub>1</sub>       | 65                         | 33359                     |
| 78              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4P) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>2</sup> 5s (2G) 5p | <sup>3</sup> D <sub>2</sub><br><sup>3</sup> F <sub>4</sub><br><sup>5</sup> D <sub>2,3</sub><br><sup>1</sup> D *, <sup>3</sup> D *, <sup>3</sup> F *<br><sup>1</sup> H | 78                         | 33778                     |
| 79              | ...4d <sup>3</sup> (4P) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2H) 5p  | <sup>5</sup> D <sub>4</sub><br><sup>3</sup> D <sub>3</sub><br><sup>3</sup> H <sub>4</sub>   | 25                         | 34333                     |
| 80              | ...4d <sup>3</sup> (2H) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4P) 5p<br>...4d <sup>5</sup> s <sup>2</sup> (2D) 5p  | <sup>3</sup> H <sub>5</sub><br><sup>5</sup> P <sub>1,2</sub><br><sup>1</sup> D  | 24                         | 34737                     |
| 81              | ...4d <sup>3</sup> (2H) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4P) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 6s  | <sup>3</sup> H <sub>6</sub><br><sup>5</sup> P <sub>3</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1,2</sub><br><sup>5</sup> F <sub>1,2,3</sub>   | 43                         | 35228                     |
| 82              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 6s<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2G) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2H) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4P) 5p                       | <sup>5</sup> F <sub>4</sub><br><sup>3</sup> F <sub>2,3</sub><br><sup>3</sup> I <sub>5</sub><br><sup>5</sup> S <sub>2</sub>  | 37                         | 35798                     |

Таблица 286 (продолжение)

| Номер<br>уровня | Состояние  |  | Статисти-<br>ческий<br>вес | Энергия, см <sup>-1</sup> |
|-----------------|--|--|----------------------------|---------------------------|
|                 | электронная конфигура-<br>ция  | терм   |                            |                           |
| 83              | ...4d <sup>3</sup> (4P) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2G) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2H) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2F) 5p   | <sup>3</sup> D<br><sup>3</sup> F <sub>4</sub> , <sup>1</sup> G <sub>4</sub><br><sup>3</sup> I <sub>6,7</sub><br><sup>3</sup> P <sub>0</sub><br><sup>5</sup> F <sub>5</sub>   | 73                         | 36205                     |
| 84              | ...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d5s <sup>2</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2G) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2G) 5p  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub><br><sup>3</sup> P <sub>0,1</sub> , <sup>1</sup> F<br><sup>3</sup> H<br><sup>3</sup> G <sub>3</sub>   | 54                         | 36737                     |
| 85              | ...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d5s <sup>2</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>3</sup> (2G) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 6s  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub><br><sup>3</sup> P <sub>2</sub><br><sup>1</sup> G *, <sup>1</sup> I *<br><sup>3</sup> G <sub>4,5</sub> , <sup>3</sup> F<br><sup>3</sup> F <sub>2,3</sub>  | 85                         | 37451                     |
| 86              | ...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 6s<br>...4d <sup>3</sup> (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2H) 5p<br>...4d5s <sup>2</sup> (2D) 5p  | <sup>3</sup> F <sub>4</sub><br><sup>3</sup> D<br><sup>1</sup> I<br><sup>3</sup> F <sub>2,3</sub>   | 49                         | 38440                     |
| 87              | ...4d5s <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (2G) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2G) 5p<br>...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 5d                               | <sup>3</sup> F <sub>4</sub><br><sup>3</sup> G <sub>3,4</sub><br><sup>1</sup> S *<br><sup>1</sup> P, <sup>3</sup> D <sub>1,2</sub><br><sup>1</sup> F, <sup>1</sup> H<br><sup>5</sup> H <sub>3,4</sub>   | 71                         | 39728                     |
| 88              | ...4d <sup>2</sup> 5s (2G) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 5d<br>...4d5s <sup>2</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2F) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (4F) 6s | <sup>3</sup> G <sub>5</sub><br><sup>3</sup> D <sub>3</sub><br><sup>1</sup> F *<br><sup>5</sup> G <sub>2,3</sub> , <sup>5</sup> H <sub>5</sub><br><sup>3</sup> P <sub>0,1</sub> , <sup>1</sup> P<br><sup>1</sup> D<br><sup>5</sup> F <sub>1,2,3,4</sub> | 84                         | 40615                     |
| 89              | ...4d <sup>3</sup> (4F) 6s<br>...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 5d<br>...4d5s <sup>2</sup> (2D) 5p<br>...4d <sup>3</sup> (2H) 5p  | <sup>5</sup> F <sub>5</sub><br><sup>5</sup> H <sub>6</sub> , <sup>5</sup> G <sub>4,5,6</sub><br><sup>3</sup> P <sub>2</sub><br><sup>1</sup> G  | 71                         | 41466                     |
| 90              | ...4d <sup>3</sup> (2H) 5p<br>...4d <sup>4</sup><br>...4d <sup>2</sup> 5s (4F) 5d<br>...4d5s <sup>2</sup> (2D) 5p  | <sup>3</sup> G, <sup>1</sup> H<br><sup>3</sup> F *<br><sup>5</sup> H <sub>7</sub><br><sup>3</sup> F <sub>2</sub> , <sup>3</sup> D  | 94                         | 42401                     |

Таблица 286 (окончание)

| Номер уровня | Состояние  |  | Статистический вес | Энергия, $см^{-1}$ |
|--------------|--|--|--------------------|--------------------|
|              | электронная конфигурация   | терм   |                    |                    |
| 91           | $...4d5s^2 (^2D) 5p$<br>$...4d^3 (^2P) 5p$   | $^3F_{3,4}$<br>$^3S_1, ^3P, ^3D_{1,2}$   | 36                 | 44185              |
| 92           | $...4d^3 (^2P) 5p$<br>$...4d^2 5p^2$<br>$...4d^3 (^2F) 5p$<br>$...4d5s^2 (^2D) 5p$ | $^3D_3$<br>$^5G$<br>$^1F$<br>$^3D_1$   | 62                 | 46746              |
| 93           | $...4d^2 5p^2$   | $^1S^*(2), ^5S^*, ^1P^*(2)$<br>$^3P^*(5), ^5P^*, ^1D^*(6)$<br>$^3D^*(3), ^5D^*(2),$<br>$^1F^*(3)$<br>$^3F^*(5), ^5F^*, ^1G^*(4),$<br>$^3G^*(2)$<br>$^1H^*, ^3H^*(2)$ | 526                | 47700              |
| 94           | $...4d5s^2 (^2D) 5p$<br>$...4d^4$<br>$...4d^2 5s (^2S) 5p$                         | $^3D_{2,3}$<br>$^1S^*, ^1D^*, ^1G^*, ^3P^*$<br>$^1P$   | 39                 | 49157              |
| 95           | $...4d^2 5s (^4F) nl$  | **   | 26668              | 56961              |
| 96           | $...4d^3 (^4F) nl^I$   | **   | 26824              | 59350              |
| 97           | $...4d^2 5s (^2D) nl^{II}$   | **   | 9580               | 60479              |
| 98           | $...4d^2 5s (^2P) nl^{III}$  | **   | 5748               | 62060              |
| 99           | $...4d^2 5s (^2F) nl^{IV}$   | **   | 13412              | 62187              |
| 100          | $...4d^2 5s (^4P) nl^V$  | **   | 11496              | 63937              |
| 101          | $...4d^3 (^2G) nl^{VI}$  | **   | 17244              | 64090              |
| 102          | $...4d^3 (^4P) nl^{VII}$   | **   | 11496              | 65901              |
| 103          | $...4d^3 (^2H) nl^{VIII}$  | **   | 21076              | 68266              |

\* Состояние экспериментально не наблюдалось.

\*\* Все состояния с данной электронной конфигурацией, соответствующие  $n \leq 11$  и не учтенные в предыдущих уровнях.

с принятыми правилами оценки к серийным границам своих групп. Исключение было сделано для термов, соответствующих конфигурации  $...4d^2 5p^2$ , которым была приписана энергия термина  $...4d^2 5p^2 ^5G$ , и для состояний с электронной конфигурацией  $...4d^4$ , которые были отнесены к ряду уровней в соответствии с расположением аналогичных состояний у ионов, изоэлектронных атому циркония. Простое отнесение отсутствующих термов к одному известному уровню или к ионизационному пределу в этом случае приводит к слишком большим погрешностям, поскольку состояния, соответствующие конфигурации  $...4d^4$ , имеют относительно низкие энергии возбуждения.

В табл. 286 термы атома Zr, отсутствующие в сводке Мур [2941], отмечены звездочкой. Следует отметить, что максимальная погрешность в оценке величины энергии рассматриваемых групп изменяется от 4000 (для первой группы) до 16 000  $см^{-1}$  (для последней группы) при энергиях возбуждения этих уровней от 57 000 до 68 000  $см^{-1}$ . Максимальная погрешность при оценке термов, соответствующих конфигурации электронов  $...4d^2 5p^2$ , не превышает 8000  $см^{-1}$  при минимальной величине энергии термина около 48 000  $см^{-1}$ .

Наиболее важной с точки зрения последующих расчетов является точность оценки энергии состояний с электронной конфигурацией  $\dots 4d^4$ , поскольку эти состояния имеют низкие энергии возбуждения. Максимальная погрешность в этом случае, по-видимому, не превышает  $10\,000\text{ см}^{-1}$  при энергиях порядка  $22\,500\text{ см}^{-1}$ .

**Pb.** Атом свинца в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ , которой соответствуют три термина ( $^3P$ ,  $^2D$  и  $^1S$ ). При возбуждении одного  $6p$ -электрона возникает группа термов  $\dots 6s^2 6p(^2P)nl$ , граница которой расположена на  $59821,0\text{ см}^{-1}$  выше нижнего  $^3P_0$ -состояния. Эта группа состоит из синглетных и триплетных термов со значениями  $L = 1$  при  $l = 0$  и  $L = l$ ;  $l \pm 1$  при  $l > 0$ . Благодаря большому расщеплению подсосостояний  $6s^2 6p^2 P_{1/2}$  и  $6s^2 6p^2 P_{3/2}$  иона  $Pb^+$  (около  $14\,000\text{ см}^{-1}$ ) подсосостояния триплетных термов атома Pb с наибольшим значением  $J$  (например,  $^3P_2$ -подсосостояния) расположены значительно выше других компонент тех же термов. В табл. 287 приведены уровни атома Pb с энергиями возбуждения до  $50\,000\text{ см}^{-1}$ , принятые по Мур [2941]. Следует отметить, что большая часть уровней свинца даже принадлежащих к группе  $\dots 6s^2 6p(^2P)nl$ , до настоящего времени экспериментально не наблюдалась. Что касается термов других серий, в частности других групп, связанных с возбуждением одного  $6p$ -электрона и состояний, соответствующих электронной конфигурации  $\dots 6s 6p^3$ , то они вообще неизвестны. Из-за того, что в спектрах Pb наблюдались переходы только между небольшим числом состояний, оценка энергии возбуждения неизвестных термов затруднительна и в настоящем Справочнике не проводилась.

Таблица 287

Уровни энергии атома свинца

| Номер уровня | Состояние                     |                | Статистический вес | Энергия, $\text{см}^{-1}$ |
|--------------|-------------------------------|----------------|--------------------|---------------------------|
|              | электронная конфигурация      | терм           |                    |                           |
| 0            | $\dots 6s^2 6p^2$             | $^3P_0$        | 1                  | 0                         |
| 1            | $\dots 6s^2 6p^2$             | $^3P_1$        | 3                  | 7819,35                   |
| 2            | $\dots 6s^2 6p^2$             | $^3P_2$        | 5                  | 10650,47                  |
| 3            | $\dots 6s^2 6p^2$             | $^1D$          | 5                  | 21457,9                   |
| 4            | $\dots 6s^2 6p^2$             | $^1S$          | 1                  | 29466,8                   |
| 5            | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 7s$ | $^3P_0, ^3P_1$ | 4                  | 35205                     |
| 6            | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 7p$ | $^3P_1$        | 3                  | 42918,7                   |
|              | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 7p$ | $^3P_0$        |                    |                           |
| 7            |                               |                | 9                  | 44719                     |
|              | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 7p$ | $^3D_1, ^3D_0$ |                    |                           |
|              | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 6d$ | $^3F_2, ^3F_3$ |                    |                           |
| 8            |                               |                | 20                 | 46000                     |
|              | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 6d$ | $^3D_2, ^3D_1$ |                    |                           |
|              | $\dots 6s^2 6p(^2P_{3/2}) 7s$ | $^3P_2, ^1P$   |                    |                           |
| 9            |                               |                | 12                 | 48671                     |
|              | $\dots 6s^2 6p(^2P_{1/2}) 8s$ | $^3P_0, ^3P_1$ |                    |                           |

**Hg.** Атом ртути в основном состоянии  $^1S$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ . При возбуждении одного электрона атома ртути возникает серия термов  $\dots 6s(^2S)nl$ , предел которой расположен на  $84184\text{ см}^{-1}$  выше основного состояния. Эта серия состоит из синглетных и триплетных термов со значениями  $L=l$ . Термы серии  $\dots 6s(^2S)nl$ , за исключением термина  $\dots 6s(^2S)6p\ ^3P$ , имеют энергии возбуждения свыше  $50000\text{ см}^{-1}$ . Еще более высокие энергии возбуждения (свыше  $68\,000\text{ см}^{-1}$ ) имеют термы, связанные с возбуждением одного  $5d$ -электрона. Поэтому в табл. 288 приводятся данные только для двух состояний атома Hg, а именно термов  $\dots 6s^2\ ^1S$  и  $6s(^2S)6p\ ^3P$ , принятые по Мур [2941].

Уровни энергии атома ртути

| Номер<br>уровня | Состояние                     |                             | Статисти-<br>ческий<br>вес | Энергия,<br>см <sup>-1</sup> |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|
|                 | электронная кон-<br>фигурация | терм                        |                            |                              |
| 0               | ...6s <sup>2</sup>            | <sup>1</sup> S              | 1                          | 0                            |
| 1               | ...6s (2S) 6p                 | <sup>3</sup> P <sub>0</sub> | 1                          | 37645,08                     |
| 2               | ...6s (2S) 6p                 | <sup>3</sup> P <sub>1</sub> | 3                          | 39412,3                      |
| 3               | ...6s (2S) 6p                 | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> | 5                          | 44043                        |

**ZrO.** Спектр ZrO исследовался многими авторами (см. [649, 2020]). За последние годы спектр ZrO был исследован в работах Афафа [493], Хербига [1995], Улер [4035], Лагерквиста, Барроу и Улер [2536], Улер и Акерлинда [4036] и Акерлинда [495], причем были изучены как спектр испускания, так и спектр поглощения, полученный при исследованиях спектров звезд [1995]. Однако, несмотря на многочисленные работы, сведения о молекулярных постоянных ZrO неполны, что объясняется сложной структурой спектров этой молекулы и перекрытием полос, принадлежащих к разным системам.

До настоящего времени в спектре ZrO проанализированы пять систем полос: три триплетных ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) и две синглетных ( $A$  и  $B$ ). Интеркомбинационные переходы в спектрах ZrO не наблюдались, а интенсивности синглетной и триплетной систем полос в спектре поглощения близки по величине. В связи с этим экспериментальные данные не позволяют определить тип основного состояния молекулы ZrO и относительное положение ее синглетных и триплетных состояний. Правила корреляции также не дают однозначного ответа на этот вопрос, так как в зависимости от того, какие электроны атома Zr принимают участие в образовании связи, основное состояние ZrO может быть синглетным или триплетным.

Афаф [493] на основании того, что полосы одной из триплетных систем ZrO ( $\alpha$ -системы) имеют в спектре поглощения несколько большую интенсивность, чем полосы синглетных систем, пришел к выводу, что нижнее состояние  $\alpha$ -системы является основным электронным состоянием молекулы ZrO. Авторы последующих работ [4035, 2536, 4036, 495] принимают это предположение Афафа, которое как будто находит себе подтверждение в том, что энергия диссоциации ZrO в нижнем триплетном состоянии существенно выше, чем в нижнем синглетном состоянии. Однако новые исследования спектров ZrO, возможно, изменят современные представления о систематике электронных состояний этой молекулы.

Впервые молекулярные постоянные ZrO в четырех триплетных состояниях, связанных с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -системами полос, определила Лоуотэр [2666, 2667], которая показала, что все три системы имеют общее нижнее состояние, однако анализ вращательной структуры полос в этих работах, а также в работе Танака и Хоризэ [3922] был выполнен неправильно.

Наиболее полное исследование спектра ZrO принадлежит Афафу [493], который получил на приборах с высокой дисперсией большое число систем полос этой молекулы в области 2500—9000 Å. На основании анализа по кантам полос колебательной структуры трех триплетных и двух синглетных систем Афаф вычислил колебательные постоянные ZrO в ряде состояний.

Анализ вращательной структуры 0—0 полос  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -систем ZrO был проведен в работах Лагерквиста, Улер и Барроу [2536] и Улер [4035]. Авторы работ [2536, 4035] показали, что эти системы принадлежат переходам  $A^3\Phi - X^3\Delta$ ,  $B^3\Pi - X^3\Delta$  и  $C^3\Delta - X^3\Delta$  и определили вращательные постоянные  $B_0$  и  $D_0$  в этих состояниях, используя для энергии вращательных уровней ZrO в состояниях  $^3\Delta$  и  $^3\Phi$  соотношения, предложенные в работе Будо для состояния  $^3\Pi$  (см. стр. 51).

Поскольку анализ вращательной структуры триплетных систем ZrO в работах [2536, 4035] был выполнен только для полос 0—0, авторы этих работ определили значения постоянной  $\alpha_1$  по соотношению (I.38). Вращательные постоянные ZrO в четырех синглетных состояниях были исследованы в работах Улер и Акерлинда [4036] и Акерлинда [495]. Авторы работ [495, 4036] провели анализ полос 0—0, 0—1, 1—0 и 2—1 системы  $A$  и полос 0—0,

0—1 системы *B*. На основании полученных данных было показано, что эти системы не имеют общих состояний, как это предполагал Афаф, и определены вращательные постоянные  $ZrO$  в синглетных состояниях, а также колебательные постоянные в верхнем состоянии  $b^1\Sigma$  системы *A*. По характеру тонкой структуры полос и отсутствию *Q*-ветвей Улер и Акерлинд пришли к выводу, что обе системы полос принадлежат переходам  $^1\Sigma - ^1\Sigma$  или  $^1\Delta - ^1\Delta$ . Поскольку у аналогичной молекулы  $TiO$  нижним синглетным состоянием является состояние  $^1\Delta$ , Акерлинд [495] предположил, что нижнее состояние системы *A* также должно быть состоянием  $^1\Delta$  и эта система принадлежит к переходу  $b^1\Delta - a^1\Delta$ .

Принятые значения молекулярных постоянных  $ZrO$  приведены в табл. 289. Колебательные постоянные в состояниях  $X^3\Delta$ ,  $A^3\Delta$ ,  $B^3\Pi$ ,  $C^3\Phi$ ,  $a^1\Delta$  и  $c^1\Sigma$  приняты по данным Афафа [493], постоянные взаимодействия вращения и колебания в состояниях  $X^3\Delta$ ,  $A^3\Delta$  и  $C^3\Phi$  вычислены по формуле (1.38) на основании принятых значений  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  в этих состояниях и величин  $B_0$ , найденных в работах [2536, 40351]. Вращательные постоянные  $ZrO$  в состояниях  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Sigma$  и  $d^1\Sigma$  приняты по данным Улер и Акерлинда [4036] и Акерлинда [495], колебательные постоянные в состоянии  $d^1\Sigma$  — по работе Акерлинда [495]. Следует отметить, что, поскольку в спектре  $ZrO$  наблюдались две синглетные системы полос, не имеющие общих состояний, относительные положения состояний  $^1\Sigma$  и  $^1\Delta$  неизвестны. Энергия возбуждения состояния  $a^1\Delta$  молекулы  $ZrO$  принята по оценке Афафа.

**PbO.** Молекула окиси свинца, так же как двухатомные молекулы окиси углерода и кремния, имеет основное состояние  $^1\Sigma$ . До настоящего времени в спектрах испускания и поглощения  $PbO$  наблюдались пять систем полос, расположенных от 2600 до 6000 Å и связанных с переходами между основным и пятью возбужденными состояниями. Хотя полосы всех этих систем имеют простой вид, перекрывание полос и наложение спектров трех изотопных модификаций  $PbO$  затрудняют анализ их вращательной структуры и определение типов верхних состояний соответствующих переходов. Единственным исследованием тонкой структуры полос  $PbO$  является работа Кристи и Блюменталя [1104], которые выполнили анализ структуры трех полос (0—2, 0—3 и 0—5) системы *A*  $\rightarrow X^1\Sigma$  и одной полосы (0—2) системы *D*  $\rightarrow X^1\Sigma$ , полученных в испускании на приборе с дисперсией около 1,3 Å/мм. Вращательная структура полос состояла из одиночных линий *P*- и *R*-ветвей, в связи с чем авторы работы [1104] пришли к выводу, что обе системы полос связаны с переходом между синглетными состояниями, имеющими одинаковое значение  $\Lambda$ , т. е. с переходами  $^1\Sigma - ^1\Sigma$ . На основании полученных данных авторами работы [1104] были найдены значения вращательных постоянных  $PbO$  в состоянии  $X^1\Sigma$  и постоянной  $B_0$  — в состояниях  $A^1\Sigma$  и  $D^1\Sigma$ .

Анализ колебательной структуры спектра  $PbO$  был впервые выполнен Мекке [2829] по кантам полос систем  $A^1\Sigma - X^1\Sigma$  и  $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ . Блюменталь [844] уточнил данные Мекке [2829] в результате изучения спектра испускания  $PbO$  в более широкой области длин волн. Шоуан и Морган [3696], Хауэлл [2136] и Ваго и Барроу [4045] исследовали спектр поглощения окиси свинца, нашли две новые системы полос в ультрафиолетовой области спектра и провели анализ их колебательной структуры. Следует отметить, что значения колебательных постоянных  $PbO$  в состояниях  $X^1\Sigma$ ,  $B^1\Sigma$  и  $D^1\Sigma$ , найденные в работах [844, 2136, 3696], согласуются между собой в пределах 0,1  $cm^{-1}$ . В табл. 289 приведены значения молекулярных постоянных  $PbO$ , принятые в настоящем Справочнике. Постоянные в состояниях  $X^1\Sigma$ ,  $B^1\Sigma$ ,  $C^1\Sigma$  и  $D^1\Sigma$  приняты по данным Блюменталя [844], в состоянии  $E^1\Sigma$  — по работе Ваго и Барроу [4045]. Следует отметить, что молекула  $PbO$ , помимо синглетных состояний, должна иметь триплетные состояния, которые до настоящего времени не наблюдались в спектрах окиси свинца, причем по аналогии с  $CO$  можно ожидать, что нижнее триплетное состояние имеет более низкую энергию возбуждения, чем известное состояние  $A^1\Sigma$ .

**PbF.** Спектр однофтористого свинца был впервые изучен Морганом [2947] и Рочестером [3463], которые получили спектр поглощения и испускания этой молекулы в области 4100—5300 Å. Авторы работ [2947, 3463] интерпретировали наблюдавшуюся систему полос как связанную с переходом между одной компонентой основного состояния  $X^2\Pi$  и возбужденным состоянием  $PbF$  и по кантам полос определили значения колебательных постоянных в обоих состояниях. Найденные в этих работах значения постоянных хорошо согласуются между собой.

Принятые значения молекулярных постоянных ZrO, PbO, PbF и HgF

| Молекула            | Состояние      | $T_e$              | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $B_e$               | $\alpha_1 \cdot 10^2$ | $D_0 \cdot 10^6$ | $r_e$             |
|---------------------|----------------|--------------------|------------|----------------|---------------------|-----------------------|------------------|-------------------|
|                     |                | см <sup>-1</sup>   |            |                |                     |                       |                  | Å                 |
| ZrO                 | $X^3\Delta^a$  | 0                  | 937,20     | 3,35           | 0,4147 <sup>b</sup> | 0,21 <sup>B</sup>     | 0,33             | 1,728             |
|                     | $a^1\Delta^r$  | 1300 <sup>d</sup>  | 978,07     | 5,04           | 0,4241              | 0,23                  | 0,33             | 1,711             |
|                     | $A^3\Phi$      | 16741 <sup>e</sup> | 856,97     | 3,37           | 0,4035 <sup>b</sup> | 0,21 <sup>B</sup>     | 0,33             | 1,752             |
|                     | $B^3\Pi$       | 17745 <sup>e</sup> | 846,28     | 3,41           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $C^3\Delta$    | 21548              | 820,58     | 3,31           | 0,3927 <sup>b</sup> | 0,21 <sup>B</sup>     | 0,26             | 1,775             |
|                     | $b^1\Delta$    | 28444 <sup>d</sup> | 843,27     | 3,04           | 0,3951              | 0,19                  | 0,35             | 1,772             |
|                     | $c^1\Sigma$    | $x$                | —          | —              | 0,4167 <sup>b</sup> | 0,12                  | 0,35             | 1,725             |
|                     | $d^1\Sigma$    | $x+19272$          | —          | —              | 0,3986              | 0,21                  | —                | 1,764             |
| PbO                 | $X^1\Sigma$    | 0                  | 721,8      | 3,70           | 0,3073 <sup>ж</sup> | 0,19                  | 0,22             | 1,922             |
|                     | $A^1\Sigma$    | 19863,3            | 451,7      | 3,33           | 0,2579 <sup>б</sup> | —                     | 0,27             | 2,098             |
|                     | $B^1\Sigma$    | 22284,9            | 498,0      | 2,20           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $C^1\Sigma$    | 24864,0            | 518,0      | 3,90           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $D^1\Sigma$    | 30198,7            | 530,5      | 2,92           | 0,2707 <sup>б</sup> | —                     | 0,28             | 2,048             |
|                     | $E^1\Sigma$    | 34900              | 430        | —              | —                   | —                     | —                | —                 |
| Pb <sup>203</sup> F | $X^2\Pi_{1/2}$ | 0                  | 507,2      | 2,30           | 2,23 <sup>з</sup>   | —                     | —                | 2,05 <sup>з</sup> |
|                     | $X^2\Pi_{3/2}$ | 8266               | 531,1      | 1,50           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $A^2\Sigma$    | 22566,6            | 397,8      | 1,77           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $B^2\Sigma$    | 35643              | 612,8      | 3,42           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $C^2\Sigma$    | 38046              | 594,0      | 2,50           | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $D^2\Pi$       | 43820              | 597        | —              | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $E$            | 45400              | 562        | —              | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $F^2\Pi$       | 47870              | 628        | —              | —                   | —                     | —                | —                 |
| HgF                 | $X^2\Sigma$    | 0                  | 490,8      | 4,05           | 0,23 <sup>з</sup>   | —                     | —                | 2,0 <sup>з</sup>  |
|                     | $A^2\Pi_{1/2}$ | 39060,0            | 506        | —              | —                   | —                     | —                | —                 |
|                     | $A^2\Pi_{3/2}$ | 42999,6            | 469,4      | 10,05          | —                   | —                     | —                | —                 |

<sup>a</sup>  $A \approx 175$  см<sup>-1</sup>.<sup>б</sup> Приведено значение  $B_0$ .<sup>в</sup> Вычислено по соотношению (1.38).<sup>г</sup> Возможно, что это состояние является основным состоянием ZrO.<sup>д</sup> Принято по оценке Афафа.<sup>e</sup> Приведено значение, среднее для мультиплета.<sup>ж</sup> Приведено значение постоянной молекулы Pb<sup>206</sup>O<sup>16</sup>.<sup>з</sup> Оценка.

В 1938 г. Рочестер [3464] вновь исследовал спектр поглощения и испускания PbF в области 2300—6000 Å на приборах с большой дисперсией. В спектре испускания наблюдалась одна система полос, интерпретированная автором [3464] как соответствующая переходу из  $B$ -состояния PbF на верхнюю компоненту основного состояния  $X^2\Pi$ . В спектре поглощения было получено пять полос, соответствующих переходам с нижней компоненты состояния  $X^2\Pi$  в возбужденные состояния  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и  $F$ . Три полосы наиболее интенсивной системы ( $B - X^2\Pi_{3/2}$ ) наблюдались также в испускании. По кантам полос Рочестер [3464] выполнил анализ шести систем и определил значения колебательных постоянных ряда состояний. Найденные им значения хорошо согласуются с полученными в предыдущих работах и приведены в табл. 289.

Анализ вращательной структуры полос PbF в работах [2947, 3463, 3464] не проводился и тип возбужденных состояний этой молекулы был определен Рочестером [3464] по виду полос и по аналогии с двухатомными молекулами галоидных соединений других элементов IV группы<sup>1</sup>. Величина расщепления компонентов состояния  $X^2\Pi$  молекулы PbF была вычислена Рочестером по началам полос систем  $B^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$  и  $B^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$ . Она хорошо согласуется с найденной недавно в работе Барроу, Батлера, Джонса и Пауэлла [647] из анализа систем  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}, X^2\Pi_{3/2}$ .

Значение вращательной постоянной молекулы PbF, приведенное в табл. 289, было вычислено для  $r_{\text{PbF}} = 2,05 \text{ \AA}$ . Это значение межатомного расстояния в молекуле PbF было принято на основании длины связи Pb—F в молекуле PbF<sub>2</sub>, равной, согласно [70],  $2,13 \text{ \AA}$  и сравнения длин связей M—X в молекулах MX, MX<sub>2</sub> и MX<sub>4</sub>, где M — атом элемента IV группы, а X — атом галогена. Вероятная погрешность принятого значения  $r_{\text{PbF}}$  равна  $\pm 0,07 \text{ \AA}$ .

В первом издании Справочника и в работе Варшни [4073] для  $r_{\text{PbF}}$  рекомендуется более низкое значение ( $1,98 \text{ \AA}$ ), согласующееся в пределах точности оценок с принятым.

**HgF.** Единственное исследование спектра однофтористой ртути было выполнено Хауэллом [2137], который наблюдал в спектре испускания HgF две системы полос в области 2300—2600  $\text{\AA}$ . Полученные системы полос были интерпретированы как обусловленные переходами с двух компонентов возбужденного состояния в основное состояние  $X^2\Sigma$  молекулы HgF. На основании анализа полос Хауэлл [2137] определил значения колебательных постоянных в состояниях  $X^2\Sigma$  и  $A^2\Pi$ , принятые Герцбергом [2020] и в справочнике [649] и приведенные в табл. 289. Вращательная структура полос HgF не была разрешена, и поэтому экспериментальные данные о величине ее вращательной постоянной в литературе отсутствуют.

Следует отметить, что оценка межатомного расстояния в молекуле HgF затруднена, в отличие от двухатомных молекул, образованных другими элементами II и VII групп, в связи с отсутствием данных о длине связи Hg—F в молекуле HgF<sub>2</sub> (см. [388]). На основании оценки межатомного расстояния Hg—F в молекуле HgF<sub>2</sub> ( $r \approx 2,05 \text{ \AA}$ ), а также при помощи различных полуэмпирических методов Спиридонов [388] и авторы Справочника оценили межатомное расстояние в молекуле HgF и приняли его равным  $2,03$  и  $2,00 \pm 0,05 \text{ \AA}$  соответственно. Варшни [4073] по зависимости величин, обратно пропорциональных корню квадратному из силовых постоянных двухатомных молекул, образованных элементами II и VII групп, от величины их межатомного расстояния нашел  $r_{\text{HgF}} = 1,81 \text{ \AA}$ . Это значение безусловно ошибочно и занижено, поскольку оно близко к межатомному расстоянию M—F в молекулах MgF<sub>2</sub> и ZnF<sub>2</sub> ( $1,77$  и  $1,81 \text{ \AA}$  соответственно). Приведенное в табл. 289 значение вращательной постоянной вычислено в предположении  $r_{\text{HgF}} = 2,00 \text{ \AA}$ .

**ZrO<sub>2</sub>.** В литературе отсутствуют указания о каких-либо исследованиях спектров и структуры молекулы ZrO<sub>2</sub>. Надежная теоретическая оценка молекулярных постоянных ZrO<sub>2</sub> затруднена из-за отсутствия данных о строении этой молекулы. По аналогии с CO<sub>2</sub> можно предполагать, что молекула двуокиси циркония ZrO<sub>2</sub> имеет линейное строение. Однако между молекулами CO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> имеется существенное различие. Атом углерода образует связи в молекуле CO<sub>2</sub>, находясь в валентном состоянии *sp* благодаря чему CO<sub>2</sub> имеет линейное строение. Два других 2*p*-электрона атома С образуют в CO<sub>2</sub>  $\pi$ -связи. В то же время атом Zr может находиться в молекуле ZrO<sub>2</sub> в четырех валентных состояниях (*d<sup>2</sup>*, *sp*, *sd* или *pd*), причем если двум первым состояниям должна соответствовать линейная структура молекулы двуокиси циркония, то в двух последних угол между связями может быть величиной порядка  $90 - 100^\circ$ . В настоящее время отсутствуют какие-либо даже косвенные данные, которые могли бы способствовать выбору между двумя возможными моделями молекулы ZrO<sub>2</sub>. В Справочнике принято, что она имеет линейное строение, и для этой модели оценены молекулярные постоянные.

Значение произведения моментов инерции, приведенное в табл. 290, вычислено для  $r_{\text{Zr-O}} = 1,72 \text{ \AA}$  (как в ZrO): погрешность этого значения составляет  $\pm 0,05 \text{ \AA}$ . Основные

<sup>1</sup> В работе Рочестера первое возбужденное состояние PbF рассматривалось как состояние  $^2\Delta$ . Недавно Барроу с сотрудниками [647] показали, что первое возбужденное состояние молекул SiF, GeF, SnF и PbF является состоянием  $^2\Sigma$ .

частоты  $ZrO_2$  были рассчитаны по уравнениям (П4. 31) с  $f_d(ZrO_2) = k_e(ZrO) = 7,03 \cdot 10^5$ ,  $f_{dd} = 0,1 \cdot f_d = 0,7 \cdot 10^5$  и  $f_\alpha/d^2 = 0,29 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ . Значения  $f_{dd}$  и  $f_\alpha/d^2$  были оценены по принятому значению  $f_d$  и соотношениям между  $f_d$ ,  $f_{dd}$  и  $f_\alpha/d^2$  в молекуле  $CO_2$ . Погрешности принятых значений частот составляют 10—20%.

В работе Чупки и др [1108] была выполнена аналогичная оценка частот  $ZrO_2$  и найдено  $\nu_1 = 865$ ,  $\nu_2 = 271$  и  $\nu_3 = 1003 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 290

Принятые значения молекулярных постоянных  $ZrO_2$

| $\nu_1$          | $\nu_2$ (2) | $\nu_3$ | $I$                                    | $\sigma$ |
|------------------|-------------|---------|--|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |             |         | $10^{-39} \text{ э} \cdot \text{см}^2$ |          |
| 900              | 300         | 1000    | 15,9                                   | 2        |

Таблица 291

Принятые значения молекулярных постоянных  $PbF_2$

| $\nu_1$          | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $I_A I_B I_C$                              | $\sigma$ |
|------------------|---------|---------|--|----------|
| $\text{см}^{-1}$ |         |         | $10^{-117} (\text{э} \cdot \text{см}^2)^3$ |          |
| 500              | 230     | 510     | $4,57 \cdot 10^3$                          | 2        |

$PbF_2$ . Спектр двухфтористого свинца до настоящего времени никем не исследовался. Структура молекулы  $PbF_2$  была изучена одновременно с другими соединениями  $Pb$  и  $Sn$  в работе Акишина, Спиридонова и Ходченкова [70] электронографическим методом. Поскольку на кривых радиального распределения, построенных для изученных молекул, наблюдался только один максимум (для  $PbF_2$  при  $r = 2,13 \pm 0,2 \text{ \AA}$ ), а совпадения теоретических и экспериментальных кривых для зависимости интенсивности рассеянных электронов от угла рассеяния не удалось достигнуть ни при каких значениях угла  $F - Pb - F$ , авторы работы [70] пришли к выводу, что без привлечения дополнительных данных о составе паров исследованных веществ определить строение этих молекул невозможно. Позже в той же лаборатории было проведено масс-спектрометрическое исследование состава паров двухйодистого свинца и показано, что они состоят главным образом из молекул  $PbJ_2$ . Это позволяет предполагать, что несовпадение теоретических и экспериментальных кривых интенсивностей обусловлено не изменением состава паров  $PbF_2$ , а большой амплитудой колебаний атомов в этой молекуле, что делает невозможным определение угла  $F - Pb - F$  методом дифракции электронов.

Приведенное в табл. 291 произведение моментов инерции  $PbF_2$  вычислено для  $r_{Pb-F} = 2,13 \text{ \AA}$  и  $\angle F - Pb - F = 95^\circ$ . Погрешность последнего значения может достигать 10—15%.

Основные частоты молекулы  $PbF_2$ , приведенные в табл. 291, были вычислены по уравнениям (П4.30) и следующим значениям силовых постоянных:  $f_d(PbF_2) = k_e(PbF) = 2,64 \cdot 10^5$ ,  $f_\alpha/d^2 = 0,1 f_d = 0,26 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-11}$ . Погрешности вычисленных значений частот составляют 10—15%.

## § 120. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ

Термодинамические функции циркония, свинца и ртути, а также рассматриваемых соединений этих металлов в состоянии идеального газа были вычислены для температур 293, 15—6000°K и приведены в табл. 253, 255, 256, 258—260, 262, 263 и 265 II тома Справочника. При расчете термодинамических функций этих газов различие постоянных отдельных изотопных модификаций молекул не учитывалось. В Приложениях 5 и 6 приведены сведения о постоянных межмолекулярного взаимодействия и критических постоянных ртути; для других газов, рассматриваемых в этой главе, аналогичные данные отсутствуют.

**Zr.** Термодинамические функции газообразного одноатомного циркония, приведенные в табл. 262 (II), были вычислены по уравнениям (II.22) и (II.23). Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8) — (II.9) (соответствующие значения  $A_\phi$  и  $A_S$  приведены в табл. 292), электронные составляющие — на основании энергий возбужде-

<sup>1</sup> Это отношение принято на основании данных, приведенных в табл. 40 монографии Герцберга [52].

ния уровней, приведенных в табл. 286. Сумма по электронным состояниям и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии на быстродействующей электронной счетной машине. Расчет проводился с учетом конечного числа электронных состояний атома циркония в соответствии с методикой, изложенной выше (см. стр. 74). Для упрощения расчета максимальное значение главного квантового числа принималось постоянным для всех температур и равным 11. Погрешности вычисленных таким образом термодинамических функций циркония при температурах до 3000°K не превышают  $\pm 0,005$  кал/г-атом·град и обусловлены главным образом неточностью принятых в Справочнике физических постоянных.

При температуре 6000°K основную ошибку в значениях функций дает оценка энергии состояний с электронной конфигурацией  $\dots 4d^4$ ; соответствующая погрешность в значении  $\Phi_{6000}^*$  составляет примерно  $\pm 0,02$  кал/г-атом·град. Погрешности из-за учета лишних уровней энергии, приближенной оценки энергий большого числа термов, неучета последующих групп термов и неточности в определении  $n_{\max}$  достигают 0,01 кал/г-атом·град. Общая погрешность вычисленного значения  $\Phi_{6000}^*$  составляет 0,03—0,04 кал/г-атом·град. Относительно небольшая величина общей погрешности значения  $\Phi_T^*$  несмотря на то, что энергии возбуждения многих уровней оценены с низкой точностью, объясняется тем, что нижние уровни атома Zr, имеющие высокую мультиплетность, дают очень большой вклад в сумму по состояниям. Благодаря этому при 6000°K сумма по состояниям имеет величину порядка 43 по сравнению с несколькими единицами для других атомов, рассматриваемых в Справочнике.

Термодинамические функции одноатомного циркония вычислялись Кацем и Маргрейвом [2334] ( $\Phi_T^*$  для  $T \leq 2000^\circ\text{K}$ ), Сталлом и Зинке [3894] ( $T \leq 3000^\circ\text{K}$ ) и Кольским и др. [2462] ( $T \leq 8000^\circ\text{K}$ ). Вплоть до 6000°K результаты этих расчетов и данные настоящего Справочника совпадают в пределах 0,01 кал/г-атом·град. Такое совпадение, несмотря на учет авторами Справочника большого числа дополнительных уровней (в работе [2462] в расчетах учитывались только уровни, приведенные у Мур [2941]), объясняется относительно небольшим вкладом этих уровней в сумму по состояниям благодаря ее большой абсолютной величине<sup>1</sup>.

**Pb и Hg.** Термодинамические функции газообразных одноатомных свинца и ртути, приведенные в табл. 253 (II) и 259(II), были вычислены по уравнениям (II. 22) и (II.23). Поступательные составляющие вычислялись по соотношениям (II.8) — (II.9) (соответствующие значения  $A_\Phi$  и  $A_S$  приведены в табл. 292). Электронные составляющие были рассчитаны непосредственным суммированием по уровням энергии атомов Pb и Hg, приведенным в табл. 287 и 288.

Точность вычисленных таким образом значений термодинамических функций одноатомных свинца и ртути при температурах до 4000—5000°K определяется только точностью принятых для расчета значений физических постоянных, и поэтому погрешности не превышают 0,005 кал/г-атом·град. При более высоких температурах начинает сказываться то, что в расчетах не учитывались уровни с главным квантовым числом  $n \leq 11$  и энергиями возбуждения свыше 50 000 см<sup>-1</sup>, а также уровни атома Pb, для которых отсутствуют экспериментальные данные об их энергиях возбуждения (состояния с конфигурацией  $\dots 6s6p^3$ ). Однако соответствующие погрешности невелики и не превышают  $\pm 0,01$  и  $\pm 0,003$  кал/г-атом·град в значениях  $\Phi_{6000}^*$  для свинца и ртути.

Термодинамические функции одноатомного свинца вычислялись ранее Бруэром [1093] ( $S_T^\circ$  для  $T \leq 2000^\circ\text{K}$ ), Сталлом и Зинке [3894] ( $T \leq 3000^\circ\text{K}$ ) и Кольским и др. [2462] ( $T \leq 8000^\circ\text{K}$ ), ртути — в работах Виланда и Герцога [4259a] ( $T \leq 1500^\circ\text{K}$ ), Келли [2364a] ( $S_T^\circ$  для  $T \leq 3000^\circ\text{K}$ ), Бьюси и Джюка [1035] ( $T \leq 700^\circ\text{K}$ ) и Сталла и Зинке [3894] ( $T \leq 3000^\circ\text{K}$ ). Результаты всех расчетов, за исключением данных Келли [2364a], хорошо согласуются ме-

<sup>1</sup> Следует отметить, что при  $T > 6000^\circ\text{K}$  соответствующие расхождения начинают быстро возрастать.

Таблица 292

Значения (в кал/г-атом·град) постоянных для расчета термодинамических функций газообразных Zr, Pb и Hg

| Вещество | $A_\Phi$ | $A_S$   |
|----------|----------|---------|
| Zr       | 6,1700   | 11,1382 |
| Pb       | 8,6161   | 13,5843 |
| Hg       | 8,5196   | 13,4878 |

жду собой. Данные Келли отличаются от приведенных в настоящем Справочнике на 0,03 — 0,05 *кал/г-атом · град*.

Расхождения между значениями термодинамических функций свинца и ртути, приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, объясняются некоторым уточнением данных об электронных уровнях Pb и различием значений физических постоянных.

**ZrO.** Термодинамические функции газообразной одноокиси циркония, приведенные в табл. 263 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  в этих уравнениях вычислялись по методу Гордона и Барнес [соотношения (II.137) и (II.138)] без введения поправок для ограничения суммирования по уровням вращательной энергии; значения  $\ln \Delta$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Delta$  в уравнениях (II.161) и (II.162) вычислялись по уравнениям (II.157), (II.158). В табл. 293 приведены значения постоянных  $C_F$  и  $C_S$  для вычисления составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, значения  $\theta$  и  $x$  для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138).

Составляющие возбужденных состояний  $a^1\Delta$ ,  $A^3\Phi$ ,  $B^3\Pi$  и  $C^3\Delta$  молекулы ZrO вычислялись по наиболее простой методике [уравнения (II.120) — (II.121)], т. е. без учета различия молекулярных постоянных в основном и возбужденных состояниях этой молекулы.

Таблица 293

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных  
ZrO, PbO, PbF и HgF

| Вещество | $\theta$    | $x \cdot 10^3$ | $\beta_1 \cdot 10^3$ | $\beta_2 \cdot 10^4$ | $\frac{q_0}{T}$ | $\frac{d_0 \cdot 10^6}{T}$ | $C_F$   | $C_S$   |
|----------|-------------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|---------|---------|
|          | <i>град</i> |                |                      |                      |                 | <i>град<sup>-1</sup></i>   |         |         |
| ZrO      | 1348,2      | 3,5745         | 0,5065               | 0,26                 | 1,67631         | 2,67                       | 11,2392 | 18,1945 |
| PbO      | 1038,3      | 5,1261         | 0,6202               | 0,39                 | 2,26922         | 6,52                       | 10,4662 | 17,4215 |
| PbF      | 729,75      | 4,5347         | —                    | —                    | —               | —                          | 12,4524 | 19,4079 |
| HgF      | 706,16      | 8,2518         | —                    | —                    | —               | —                          | 12,3645 | 10,3200 |

Применение более точных методов расчета составляющих возбужденных состояний не оправдано из-за отсутствия экспериментальных данных об энергии возбуждения наиболее низкого состояния  $a^1\Delta$ . По той же причине в расчетах не принимались во внимание другие электронные состояния ZrO, приведенные в табл. 289.

Основные погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций окиси циркония определяются отсутствием экспериментальных данных об энергии возбуждения состояния  $a^1\Delta$ , энергии высоких колебательных уровней ZrO в состоянии  $X^3\Delta$ , постоянной взаимодействия  $a_1$  и постоянной связи  $A$  в состоянии  $X^3\Delta$ , а также приближенным расчетом составляющих возбужденных состояний. Кроме того, отсутствуют достоверные данные относительно типа основного электронного состояния этой молекулы.

При низких температурах погрешности вычисленных значений термодинамических функций определяются практически только отсутствием надежных данных о постоянной связи  $A$  молекулы ZrO в состоянии  $X^3\Delta$ . Можно предполагать, что соответствующая ошибка в значении  $\Phi_{298,15}^*$  не превышает  $\pm 0,1$  *кал/моль · град* и уменьшается с увеличением температуры. При более высоких температурах становятся существенными погрешности из-за других причин, отмеченных выше. Общая погрешность в значениях  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  должна иметь величины порядка 0,5 и 1,5 *кал/моль · град* соответственно, если основное состояние ZrO является состоянием  $^3\Delta$ .

Таблица термодинамических функций ZrO впервые публикуется в литературе; в работе [1108] для обработки экспериментальных данных термодинамические функции окиси циркония для нескольких температур были вычислены по молекулярным постоянным, приведенным в книге Герцберга [2020], включая неверное значение  $B_0$ , полученное Лоуотэр [2666].

**PbO.** Термодинамические функции газообразной окиси свинца, приведенные в табл. 255 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162). Значения  $\ln \Sigma$  и  $T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Sigma$  вычислялись по методу Гордона и Барнес на основании молекулярных постоянных, принятых в табл. 289.

В табл. 293 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, значения  $\theta$  и  $x$  для интерполяции по таблицам ангармонического осциллятора, а также значения коэффициентов в уравнениях (II.137) и (II.138).

Составляющие возбужденного состояния  $A^1\Sigma$  молекулы PbO в значениях термодинамических функций этого газа вычислялись по уравнениям (II.126) — (II.127), составляющие более высоких состояний — по уравнениям (II.120) — (II.121), т. е. без учета различия постоянных основного и возбужденного состояний.

Основные погрешности в вычисленные значения термодинамических функций окиси свинца вносит отсутствие данных об энергии высоких колебательных и вращательных уровней молекулы PbO в состоянии  $X^1\Sigma$ , а также расхождение между величиной энергии диссоциации, принятой в Справочнике и вычисленной линейной экстраполяцией. Однако благодаря тому, что молекула PbO имеет относительно большую энергию диссоциации, соответствующие погрешности, а также погрешности из-за пренебрежения необходимостью ограничивать число вращательных уровней молекулы PbO невелики, и, по-видимому, не превышают  $0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  при  $T \leq 3000^\circ\text{K}$  и  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значении  $\Phi_{6000}^*$ .

Энтропия окиси свинца вычислялась ранее Келли [2363] при  $T \leq 2000^\circ\text{K}$ . Расчет был выполнен в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор на основании ошибочного значения частоты колебания. Расхождения между результатами этого расчета и величинами, приведенными в табл. 255 (II) настоящего Справочника, достигают  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Значения термодинамических функций PbO, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны.

**PbF и HgF.** Термодинамические функции однофтористых свинца и ртути, приведенные в табл. 256 (II) и 260 (II), были вычислены по уравнениям (II.161) и (II.162) в приближении модели жесткий ротатор — ангармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании постоянных, принятых в предыдущем разделе. В табл. 293 приведены значения  $C_F$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора, а также значения  $\theta$  и  $x$  для вычисления составляющих ангармонического осциллятора по методу Гордона и Барнес.

Мультиплетность основного состояния HgF при расчете термодинамических функций этого газа учитывалась включением в значения  $C_F$  и  $C_S$ , приведенные в табл. 293, слагаемого  $R \ln 2$ . В случае PbF ввиду большого расщепления компонент основного состояния  $X^2\Pi$  этой молекулы мультиплетность основного состояния учитывалась добавлением к значениям  $C_F$  и  $C_S$  слагаемого  $R \ln 2$  (составляющая  $\Lambda$ -удвоения компоненты  $^2\Pi_{1/2}$ ).

Составляющие второй компоненты  $^2\Pi_{3/2}$  основного состояния вычислялись как составляющие возбужденного состояния вместе с составляющими состояний  $A^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma$ . Поскольку экспериментальные данные о вращательных постоянных PbF отсутствуют, составляющие возбужденных состояний  $X^2\Pi_{3/2}$ ,  $A^2\Sigma$  и  $B^2\Sigma$  вычислялись по наиболее простому методу [уравнения (II.120) — (II.121)].

Основная погрешность в вычисленных значениях термодинамических функций PbF и HgF при низких температурах связана с отсутствием экспериментальных данных о вращательных постоянных этих молекул (порядка  $0,15$  и  $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  соответственно). При высоких температурах к этим погрешностям добавляются ошибки из-за отсутствия данных о постоянных центробежного растяжения и взаимодействия вращения и колебания (до  $0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_{6000}^*$ ). Общие погрешности значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  однофтористых свинца и ртути имеют величины порядка  $0,15$ ;  $0,2$  и  $0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Значения термодинамических функций HgF, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, идентичны; расхождения между значениями функций PbF связаны с уточнением оценки межатомного расстояния в этой молекуле и составляют около 0,13 кал/моль·град.

Другие расчеты термодинамических функций PbF и HgF в литературе неизвестны.

**ZrO<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразной двуокиси циркония, приведенные в табл. 265 (II), были вычислены по уравнениям (II.241) и (II.242) в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Расчет был выполнен на основании постоянных, приведенных в табл. 290. В табл. 294 приводятся значения  $C_\Phi$  и  $C_S$  для расчета составляющих поступательного движения и жесткого ротатора и значения  $\theta_n$  для вычисления составляющих гармонических осцилляторов.

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций двуокиси циркония из-за неточности межатомного расстояния и основных частот этой молекулы составляют  $\pm 0,5$ ,  $\pm 1,5$  и  $\pm 1,8$  кал/моль·град в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно. Погрешности в этих же значениях из-за проведения расчета в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор приближенно равны 0,2; 1,2 и 1,8 кал/моль·град. Следует учесть, что разница в значениях  $\Phi_T^*$ , вычисленных для линейной и угловой модели молекулы ZrO<sub>2</sub>, составляет при 298,15; 3000 и 6000° около 6; 4,5 и 4 кал/моль·град соответственно.

Погрешности приведенных в табл. 265 (II) значений  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  принимаются равными  $\pm 0,7$ ,  $\pm 2,5$  и  $\pm 3,5$  кал/моль·град.

Таблица 294

Значения постоянных для расчета термодинамических функций газообразных ZrO<sub>2</sub> и PbF<sub>2</sub>

| Вещество         | $\theta_1$         | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $C_\Phi$             | $C_S$                |
|------------------|--------------------|------------|------------|----------------------|----------------------|
|                  | град <sup>-1</sup> |            |            | кал/моль·град        |                      |
| ZrO <sub>2</sub> | 1294,9             | 431,64     | 1438,8     | 8,4191               | 15,3742              |
| PbF <sub>2</sub> | 719,40             | 330,92     | 733,78     | 13,0990 <sup>a</sup> | 21,0477 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> Приведены значения  $C'_\Phi$  и  $C'_S$ .

Другие расчеты таблиц термодинамических функций двуокиси циркония в литературе неизвестны. В работе [1108] при обработке экспериментальных данных (см. стр. 939) термодинамические функции двуокиси циркония для нескольких температур были вычислены по близким значениям основных частот, но неверному значению  $r_{Zr-O}$ , найденному Лоуотэр для ZrO (см. стр. 924).

**PbF<sub>2</sub>.** Термодинамические функции газообразного двухфтористого свинца, приведенные в табл. 258 (II), были вычислены по уравнениям (II.243) и (II.244) и молекулярным постоянным, приведенным в табл. 291, в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Соответствующие значения  $C'_\Phi$ ,  $C'_S$  и  $\theta_n$  приводятся в табл. 294.

Погрешности в вычисленных значениях термодинамических функций двухфтористого свинца из-за отсутствия экспериментальных данных об основных частотах и угле между связями в молекуле PbF<sub>2</sub>, а также из-за проведения расчета в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор имеют величины порядка 0,5; 2 и 3 кал/моль·град в значениях  $\Phi_{298,15}^*$ ,  $\Phi_{3000}^*$  и  $\Phi_{6000}^*$  соответственно.

Термодинамические функции двухфтористого свинца, приведенные в первом и настоящем изданиях Справочника, отличаются на 0,436 кал/моль·град из-за уточнения межатомного расстояния Pb — F в этой молекуле. Другие расчеты термодинамических функций двухфтористого свинца в литературе неизвестны.

**§ 121. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zr, ZrO<sub>2</sub>, Pb, PbO и PbF<sub>2</sub>  
В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ**

Термодинамические функции Zr, ZrO<sub>2</sub>, Pb, PbO и PbF<sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях (табл. 261, 264, 252, 254 и 257 II тома) вычислены по уравнениям (III. 9) — (III. 11) на основании термодинамических величин, приведенных в табл. 295. Погрешности вычисленных значений  $\Phi_T^*$  при температурах 298, 1000, 1500, 2000, 3000°K, оцененные на основании анализа возможных погрешностей исходных данных, приведены в табл. 296.

Таблица 295

**Принятые значения термодинамических величин циркония, свинца и их соединений в твердом и жидком состояниях**

| Вещество         | Состояние         | $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ | $S_{298,15}^\circ$ | $C_{p,298,15}^\circ$ | Коэффициенты в уравнении для $C_p^\circ$ <sup>a</sup> |                   |                    | Интервал температуры<br>°K | $T_{tr}$ или $T_{tr}$ | $\Delta H_{tr}$ или $\Delta H_{tr}$ |
|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------|---|-------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
|                  |                   | кал/моль                       | кал/моль·град      |                      | a   | b·10 <sup>8</sup> | c·10 <sup>-6</sup> |                            | °K                    | кал/моль                            |
| Zr               | Крист.            | 1313                           | 9,29               | 6,01                 | 6,65  | 1,11              | 0,864              | 298,15—1136                | 1136                  | 900                                 |
| Zr               | »                 | —                              | —                  | —                    | 7,37  | —                 | —                  | 1136—2128                  | 2128                  | 4000                                |
| Zr               | Жидк.             | —                              | —                  | —                    | 8,0   | —                 | —                  | 2128—6000                  | —                     | —                                   |
| ZrO <sub>2</sub> | Крист.            | 2100                           | 12,12              | 13,40                | 16,64   | 1,80              | 3,36               | 298,15—1478                | 1478                  | 1420                                |
| ZrO <sub>2</sub> | »                 | —                              | —                  | —                    | 17,8  | —                 | —                  | 1478—2950                  | 2950                  | 20800                               |
| ZrO <sub>2</sub> | Жидк.             | —                              | —                  | —                    | 24,0  | —                 | —                  | 2950—6000                  | —                     | —                                   |
| Pb               | Крист.            | 1644                           | 15,49              | 6,32                 | 5,629   | 2,327             | —                  | 298,15—600,6               | 600,6                 | 1140                                |
| Pb               | Жидк.             | —                              | —                  | —                    | 7,765   | —0,74             | —                  | 600,6—1200                 | —                     | —                                   |
| Pb               | »                 | —                              | —                  | —                    | 6,88  | —                 | —                  | 1200—3600                  | —                     | —                                   |
| PbO              | Крист.,<br>красн. | 2177                           | 15,8               | 10,95                | 8,64  | 7,76              | —                  | 298,15—762                 | 762                   | 120                                 |
| PbO              | Крист.,<br>желт.  | —                              | —                  | —                    | 11,08   | 2,71              | 0,85               | 762—1170                   | 1170                  | 6100                                |
| PbO              | Жидк.             | —                              | —                  | —                    | 15,50   | —                 | —                  | 1170—2900                  | —                     | —                                   |
| PbF <sub>2</sub> | Крист.            | 3800                           | 27,0               | 17,7                 | 12,58   | 17,17             | —                  | 298,15—720                 | 720                   | 500                                 |
| PbF <sub>2</sub> | »                 | —                              | —                  | —                    | 24,5  | —                 | —                  | 720—1095                   | 1095                  | 2850                                |
| PbF <sub>2</sub> | Жидк.             | —                              | —                  | —                    | 24,0  | —                 | —                  | 1095—2900                  | —                     | —                                   |

<sup>a</sup>  $C_p^\circ = a + bT - cT^{-2}$  (кал/моль·град).

**Zr.** Известны две кристаллические модификации циркония — низкотемпературная гексагональная плотноупакованная (структурный тип Mg), устойчивая до 1136°K, и кубическая центрированная (структурный тип Na), существующая при более высоких температурах.

Теплоемкость циркония при низких температурах исследовали Тодд [3994] (53—297°K), Скиннер и Джонстон [3757] (14—298°K), Берк, Эстерман и Фридрихберг [1024] (20—200°K) и Уолкотт [4308] (1,2—20°K). Наиболее точны измерения Скиннера и Джонстона, согласно которым  $S_{298,15}^\circ = 9,29 \pm 0,04$  кал/г·атом·град и  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1313$  кал/г·атом. Правильность экстраполяции теплоемкости Zr ниже 14°K ( $S_{14}^\circ = 0,03$  кал/г·атом·град [3757]) подтверждается данными Уолкотта [4308] ( $S_{14}^\circ = 0,029$  кал/г·атом·град).

Энтальпию твердого циркония при высоких температурах измеряли Егер и Венстра [2202] (294—1074°K), Кухлин и Кинг [1197] (390—1371°K), Скиннер [3755] (до 1800°K) и Дуглас и Виктор [1390] (273—1173°K). Для низкотемпературной модификации циркония, устойчивой до 1136°K, наиболее надежны данные Дугласа и Виктора [1390], которые провели 58 измерений энтальпии чистого образца циркония (99,91% Zr) при помощи медного калориметра, предназначенного для прецизионных исследований. На основании значений  $H_{873,15}^\circ - H_{298,15}^\circ = 2535$  кал/г·атом и  $H_{1073,15}^\circ - H_{298,15}^\circ = 5560$  кал/г·атом, принятых по данным [1390], и величины  $C_{p,298,15}^\circ = 6,01$  кал/г·атом·град [3757] авторы

Справочника вывели уравнение для теплоемкости низкотемпературной модификации циркония (см. табл. 295). По данным Дугласа и Виктора [1390] принято также значение теплоты полиморфного превращения  $\Delta H_{1136} = 0,90$  ккал/г-атом. Измерения энтальпии высокотемпературной модификации циркония, проведенные авторами работы [1390] в узком интервале температур (1136—1173°K), приводят к завышенному значению теплоемкости Zr ( $C_p^\circ = 8,85$  кал/г-атом · град). Скиннер [3755] на основании своих измерений и измерений Кухлина и Кинга [1197] принимает, что теплоемкость циркония линейно увеличивается и составляет при 1200°K 6,79, а при 1800°K — 7,75 кал/г-атом · град. В Справочнике для теплоемкости высокотемпературной модификации циркония принимается постоянное значение  $C_p^\circ = 7,37$  кал/г-атом · град, выведенное на основании значений  $H_{1136}^\circ - H_{298}^\circ = 6925$  кал/г-атом [1390] и  $H_{1800}^\circ - H_{298}^\circ = 11820$  кал/г-атом [3755].

Температуру плавления циркония измеряли Макферсон (2118° ± 25°K, см. работу Аденштета [492]), Ориани и Джонс [3147] (2141° ± 10°K, максимальные отклонения отдельных измерений от среднего значения до 19°) и Дирдорф и Хейс [1279] (2128° ± 15°K, воспроизводимость ± 3°K). В Справочнике принимается последняя величина как наиболее надежная. Теплота плавления циркония экспериментально не определялась. Кубашевский и Эванс [2494] оценили теплоту плавления циркония равной 4,6 ± 0,7 ккал/г-атом ( $\Delta S_m = 2,2$  кал/г-атом · град). Согласно Сталлу и Зинке [3894], энтропия плавления элементов с кубической объемно-центрированной решеткой равна примерно 1,9 кал/г-атом · град, что соответствует  $\Delta H_m = 4,0$  ккал/г-атом, которая принимается в Справочнике. Точность этого значения составляет 0,5 — 0,7 ккал/г-атом. Теплоемкость жидкого циркония, согласно оценке [3894], принята равной 8,0 кал/г-атом · град.

Значения термодинамических функций циркония в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15 — 6000°K, приведены в табл. 261 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 296.

Вычисленные значения термодинамических функций отличаются от приведенных в справочнике Сталла и Зинке [3894] не более чем на 0,07 и 0,15 кал/г-атом · град в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  вследствие уточнения теплоемкости твердого циркония в результате работы Дугласа и Виктора [1390], учтенной в настоящем Справочнике.

**ZrO<sub>2</sub>**. Двуокись циркония известна в виде двух модификаций — низкотемпературной моноклинной (искаженный структурный тип CaF<sub>2</sub>), устойчивой до 1478°K, и высокотемпературной кубической, устойчивой при более высоких температурах.

Келли [2362] исследовал теплоемкость двуокиси циркония в интервале температур 54—295°K и вычислил  $S_{298,15}^\circ = 12,03 \pm 0,08$  кал/моль · град. Позднее Келли [2364] исправил ошибку в расчете и рекомендовал значение  $S_{298,15}^\circ = 12,12 \pm 0,08$  кал/моль · град. Экстраполяция теплоемкости ZrO<sub>2</sub> к 0°K приводит к величине  $S_{50,12} = 0,445$  кал/моль · град. Значение  $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 2100 \pm 10$  кал/моль, принятое в Справочнике, вычислено по данным [2362].

Энтальпия ZrO<sub>2</sub> в интервале 298—1850°K измерялась Кухлиным и Кингом [1197], которые рекомендовали трехчленное уравнение для теплоемкости низкотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub> (см. табл. 295), значение теплоты превращения  $\Delta H_{1478} = 1,42 \pm 0,1$  ккал/моль и значение теплоемкости высокотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub>  $C_p^\circ = 17,8$  кал/моль · град (1478—1850°K). Эти величины принимаются в Справочнике. Теплоемкость двуокиси циркония при более высоких температурах вплоть до температуры плавления 2950° [3508] также принята равной 17,8 кал/моль · град. Теплота плавления ZrO<sub>2</sub>  $\Delta H_m = 20,8$  ккал/моль принята по рекомендации Келли [2356], который вычислил ее из диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Теплоемкость расплавленной ZrO<sub>2</sub> оценена равной 24,0 кал/моль · град.

Значения термодинамических функций двуокиси циркония в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15 — 6000°K, приведены в табл. 264 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 296.

**Pb**. Свинец известен в виде кубической гранецентрированной модификации (структурный тип Ag). Указания на полиморфизм свинца в литературе отсутствуют.

Келли [2364] на основании данных различных авторов по теплоемкости свинца в интервале 2—298°K рекомендовал величину  $S_{298,15}^\circ = 15,49 \pm 0,05$  кал/г-атом · град. Зна-

чение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1644 \pm 5$  кал/г-атом принято в Справочнике по данным Мидса, Форсайта и Джиока [2824]. Опубликованные в 1952 г. результаты измерений теплоемкости свинца, проведенные Хоровицем, Силвиди, Малакером и Донтом [2130] в интервале 1—75° К, не вносят существенных поправок в приведенные выше значения.

Наиболее надежные данные по энтальпии твердого и жидкого свинца до 1200° К получены Дугласом и Дивером [1387]. Выведенные авторами [1387] линейные уравнения для теплоемкости твердого и жидкого свинца, а также значения температуры плавления (600,6° К) и теплоты плавления свинца ( $\Delta H_{600,6} = 1140 \pm 20$  кал/г-атом) приведены в табл. 295. Значение теплоты плавления свинца  $\Delta H_{600,6} = 1158 \pm 20$  кал/г-атом, полученное недавно Эльсенем и др. [3111], согласуется в пределах возможных погрешностей с приведенным выше значением.

Сталл и Зинке [3894] при вычислении термодинамических функций жидкого свинца выше 1200° К использовали экстраполяцию уравнения Дугласа и Дивера [1387], согласно которой теплоемкость уменьшается от  $C_{p1200}^{\circ} = 6,88$  до  $C_{p2000}^{\circ} = 6,29$  кал/г-атом · град. Последнее значение, по-видимому, занижено. Экспериментальные данные показывают, что теплоемкости расплавленных металлов обычно лежат в интервале от 7 до 8 кал/г-атом · град. Поэтому в Справочнике для теплоемкости жидкого свинца выше 1200° К принято постоянное значение, равное  $C_{p1200}^{\circ} = 6,88$  кал/г-атом · град.

Значения термодинамических функций свинца в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15—3600° К, приведены в табл. 252 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 296.

Вычисленные термодинамические функции свинца [табл. 252 (II)] идентичны с приведенными в первом издании Справочника. Расхождения со значениями термодинамических функций жидкого свинца, вычисленными Сталлом и Зинке [3894], незначительны и составляют 0,02 и 0,14 кал/г-атом · град в значениях  $\Phi_{2000}^*$  и  $S_{2000}^{\circ}$  соответственно.

**PbO.** Окись свинца существует в виде двух кристаллических модификаций — красной тетрагональной, устойчивой при температурах ниже 762° К, и желтой ромбической, термодинамически стабильной при более высоких температурах. При быстром охлаждении желтой модификации PbO превращение ее в красную модификацию не происходит, что позволило исследовать теплоемкость и энтальпию желтой PbO до самых низких температур. В настоящее время термодинамические величины для желтой PbO известны с большей точностью, чем для красной модификации.

Наиболее надежные измерения теплоемкости желтой модификации PbO при низких температурах проведены Стрелковым, Кострюковым и Морозовой [50, 251a] (12—303° К). Авторы работы [50] вычислили значения  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2208 \pm 4$  кал/моль и  $S_{298,15}^{\circ} = 16,42 \pm 0,03$  кал/моль · град. Экстраполяция теплоемкости ниже 12° К приводит к величине  $S_{12}^{\circ} = 0,15 \pm 0,01$  кал/моль · град. Данные Нернста и Шверса [3046] по теплоемкости PbO (21—93° К) до 70° К лежат ниже, а при более высоких температурах — выше данных [50] (максимальные отклонения 2%). Рассчитанное авторами [3046] значение  $S_{298,15}^{\circ} = 16,6 \pm 0,5$  кал/моль · град завышено вследствие значительных ошибок (до 6%) при экстраполяции экспериментальных данных к комнатным температурам. Результаты измерений теплоемкости PbO, проведенных Кингом [2403] в интервале 53—296° К, согласуются с данными Стрелкова, Кострюкова и Морозовой [50] с точностью 0,5%. Однако для стандартной энтропии PbO Кингом получено неточное значение  $16,1 \pm 0,2$  кал/моль · град вследствие ненадежности экстраполяции теплоемкости от 53 к 0° К ( $S_{51}^{\circ} = 2,78$  кал/моль · град [2403] вместо  $S_{51}^{\circ} = 3,10$  кал/моль · град по данным [50]).

Энтальпия желтой окиси свинца при высоких температурах измерялась Спенсером и Спайсером [3823] (673—923° К) и Родигиной, Гомельским и Лугининой [33] (298—1170° К)<sup>1</sup>. Данные Спенсера и Спайсера [3823] при температуре 675° К на 1,6%, а в интервале 773—925° К на 3—4% выше данных [33]. Причины этих расхождений неясны. Возможно, завышение данных [3823] вызвано окислением образцов PbO, которое было отмечено авторами [3823], а также наличием примесей красной модификации PbO с более высокой теплоемко-

<sup>1</sup> Ссылки на работы по измерению энтальпии PbO при температурах до 550° К см. у Келли [2363].

стью. В Справочнике принимаются данные Родигиной и др. [33] с более высокой точностью ( $\pm 0,3\%$ ), чем данные Спенсера и Спайсера [3823] ( $\pm 1\%$ ).

Теплоемкость красной модификации PbO в интервале 53—296° К исследовал Кинг [2403]. Погрешность вычисленного им значения  $S_{298,15}^{\circ} = 15,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , по-видимому, может превышать указанное автором работы [2403] значение  $\pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  вследствие ненадежности экстраполяции теплоемкости от 53 до 0° К ( $S_{51}^{\circ} = 2,48 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ). Ошибка при аналогичной экстраполяции данных для желтой PbO, выполненной Кингом [2403], составила  $0,32 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Для согласования значений энтропий красной и желтой окиси свинца при 762° К с энтропией равновесного превращения PbO при этой температуре (см. ниже), а также учитывая неточность значения  $S_{298,15}^{\circ}$  для красной PbO из-за экстраполяции теплоемкости к 0° К, авторы Справочника приняли для энтропии красной модификации PbO при 298,15° К значение  $S_{298,15}^{\circ} = 15,8 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , которое более вероятно, чем рекомендованное Кингом [2403] ( $S_{298,15}^{\circ} = 15,6 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ). Для теплоемкости красной PbO при температурах выше 298° К авторы Справочника составили двучленное уравнение (см. табл. 295) на основании значения  $C_{p,298,15}^{\circ} = 10,95 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [2403] и изменения энтальпии  $H_{723}^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 5355 \text{ кал/моль}$  по данным Спенсера и Спайсера [3823] (298—823° К). Это уравнение использовалось для расчета термодинамических функций красной PbO до температуры равновесного превращения в желтую PbO, равной 762° К [3508]. Теплота превращения  $\Delta H_{762} = 0,12 \text{ ккал/моль}$  вычислена из значения теплоты превращения PbO при 298° К (см. стр. 941) и принятых в Справочнике изменений энтальпии для красной и желтой окиси свинца. Для теплоемкости желтой PbO в интервале 762—1170° К принято трехчленное уравнение, выведенное Родигиной и др. [33].

Температура плавления желтой окиси свинца  $1170 \pm 4^{\circ} \text{ К}$ , теплота плавления  $\Delta H_{1170} = 6,1 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$  и теплоемкость жидкой PbO  $C_p = 15,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  приняты на основании измерений, проведенных Родигиной, Гомельским и Лугиной [33] до температуры 1200° К. Последнее значение принималось также при расчетах термодинамических функций при более высоких температурах.

Значения термодинамических функций окиси свинца в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур 293,15 — 2900° К, приведены в табл. 254 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 296.

Вычисленные термодинамические функции кристаллического и жидкого PbO [табл. 254 (II)] отличаются от приведенных в первом издании Справочника примерно на  $1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что вызвано уточнением теплоемкости и энтальпии окиси свинца в результате работ [50 и 33].

**PbF<sub>2</sub>.** Двухфтористый свинец известен в виде двух модификаций — низкотемпературной ромбической (структурный тип PbCl<sub>2</sub>) и высокотемпературной кубической (структурный тип CaF<sub>2</sub>). Температура превращения равна 720° К [3508].

Экспериментальные данные по теплоемкости PbF<sub>2</sub> при низких температурах отсутствуют. Значение  $S_{298,15}^{\circ} = 27,0 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  принято в Справочнике по оценке Бруэра [1093] и Кубашевского и Эванса [2495]. Это значение было подтверждено также расчетом теплоемкости PbF<sub>2</sub> при низких температурах по методу Карапетьянца [222] с использованием данных по теплоемкости BaF<sub>2</sub> [3263] и значения  $C_{p,298,15}^{\circ} = 17,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  для PbF<sub>2</sub>, найденного Шоттки [3652]<sup>1</sup>. Значение  $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3800 \pm 200 \text{ кал/моль}$  вычислено при помощи описанного выше расчета по методу Карапетьянца [222].

Измерения энтальпии твердого PbF<sub>2</sub> в интервале 664—1087° К провели Банашек, Пацукова и Рассонская [330, 85]. На основании значения  $H_{700}^{\circ} - H_{258}^{\circ} = 8500 \text{ кал/моль}$ , полученного по данным [85], и значения  $C_{p,298,15}^{\circ} = 17,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  выведено линейное уравнение для теплоемкости низкотемпературной ромбической модификации PbF<sub>2</sub>. Как было установлено авторами работы [85], при быстром охлаждении высокотемпературной модификации PbF<sub>2</sub> во время калориметрических опытов полиморфное превращение не успевало пройти полностью, вследствие чего данные по энтальпии PbF<sub>2</sub> выше температуры превра-

<sup>1</sup> Значение  $S_{298,15}^{\circ} = 29 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , рекомендованное Россини и др. [3508], по-видимому, несколько завышено.

щения ( $720^\circ \text{K}$  [3508]), а также вычисленное из этих данных значение  $\Delta H_{tr} = 0,5 \text{ ккал/моль}$ , по-видимому, несколько занижены. Авторы работы [85] на основании своих данных вычисляют для теплоемкости высокотемпературной модификации  $\text{PbF}_2$  трехчленное уравнение

$$C_p^\circ = 25,26 + 0,814 \cdot 10^{-3} T - 7,356 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Ввиду не очень высокой точности данных [85] при температурах выше  $720^\circ \text{K}$  целесообразно для теплоемкости  $\text{PbF}_2$  принять постоянное значение  $C_p^\circ = 24,5 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ , вычисленное на основании значений  $H_{750}^\circ - H_{298}^\circ = 10\,230$  и  $H_{1150}^\circ - H_{298}^\circ = 17\,580 \text{ ккал/моль}$ . Энтальпия жидкого  $\text{PbF}_2$  измерена Банашек, Пацуковой и Рассонской [85] в очень узком интервале температур  $1104 - 1164^\circ \text{K}$ , вследствие чего расчет теплоемкости расплавленного  $\text{PbF}_2$  становится неточным. В Справочнике для теплоемкости жидкого  $\text{PbF}_2$  принимается значение  $C_p^\circ = 24,0 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ , вычисленное на основании значений  $H_{1100}^\circ - H_{298}^\circ = 21\,650$  и  $H_{1150}^\circ - H_{298}^\circ = 22\,850 \text{ ккал/моль}$  [85], а для теплоты плавления принимается  $\Delta H_{1095} = 2,85 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}^1$ .

Значения термодинамических функций двухфтористого свинца в твердом и жидком состояниях, вычисленные для температур  $293,15 - 2900^\circ \text{K}$ , приведены в табл. 257 (II). Величины погрешностей в вычисленных значениях  $\Phi_T^*$  приведены в табл. 296.

Таблица 296

Погрешности (в  $\text{ккал/моль} \cdot \text{град}$ ) значений  $\Phi_T^*$  циркония, свинца и их соединений в твердом и жидком состояниях

| $T, ^\circ\text{K}$ | Zr         | ZrO <sub>2</sub> | Pb         | PbO       | PbF <sub>2</sub> |
|---------------------|------------|------------------|------------|-----------|------------------|
| 298                 | $\pm 0,04$ | $\pm 0,08$       | $\pm 0,05$ | $\pm 0,2$ | $\pm 2,0$        |
| 1000                | $\pm 0,08$ | $\pm 0,2$        | $\pm 0,10$ | $\pm 0,3$ | $\pm 2,2$        |
| 1500                | $\pm 0,12$ | $\pm 0,3$        | $\pm 0,15$ | $\pm 0,4$ | $\pm 2,5$        |
| 2000                | $\pm 0,15$ | $\pm 0,4$        | $\pm 0,3$  | $\pm 0,8$ | $\pm 3,0$        |
| 3000                | $\pm 0,4$  | $\pm 1,0$        | $\pm 0,6$  | —         | —                |

Расхождения между значениями термодинамических функций  $\text{PbF}_2$ , приведенными в первом и настоящем изданиях Справочника, составляют  $2 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$  в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^\circ$  и вызваны уточнением оценки  $S_{298,15}^\circ$  в данном издании.

## § 122. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Стандартным состоянием циркония является **Zr (крист.)**.

**Zr (газ)**. Скиннер, Эдуардс и Джонстон [3756] провели шесть измерений давления насыщенных паров циркония методом испарения с поверхности в интервале температур  $1949 - 2054^\circ \text{K}$ . Скорость испарения определялась как дифференциальным (по потере в весе), так и интегральным способами (по количеству конденсата). Расхождение результатов, полученных этими методами, не превышало  $2,5\%$ . Авторы работы [3756] вычислили значение теплоты сублимации циркония  $\Delta H_{s_0} = 142,15 \pm 0,35 \text{ ккал/г-атом}$ , предполагая, что коэффициент его испарения равен единице. При проведении расчетов в работе [3756] были использованы недостаточно точные значения термодинамических функций твердого циркония. Расчет теплоты сублимации циркония при помощи более точных термодинамических функций, принятых в настоящей работе, приводит к значению

$$\Delta H_{s_0}(\text{Zr, крист.}) = \Delta H^\circ f_0(\text{Zr, газ}) = 145 \pm 5 \text{ ккал/г-атом},$$

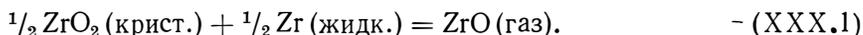
<sup>1</sup> Авторы работы [85] рекомендуют для теплоты плавления  $\text{PbF}_2$  значение  $3,0 \text{ ккал/моль}$ , в то время как расчет этой величины по уравнениям для энтальпии твердого и жидкого  $\text{PbF}_2$ , приводимым в этой же работе, приводит к значению  $2,7 \text{ ккал/моль}$ . Вычисленное авторами [85] значение теплоемкости жидкой  $\text{PbF}_2$   $C_p^\circ = 26,97 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ , по-видимому, несколько завышено.

которое принимается в Справочнике. Погрешность принятой величины значительно увеличена по сравнению с рекомендацией Скиннера и др. [3756], в частности, потому, что предположение о том, что коэффициент испарения циркония в условиях испарения с поверхности равен единице, не бесспорно (см., например, работу Ан. Несмеянова и Дё Дык Мана [310]).

**ZrO (газ).** Линейная экстраполяция уровней колебательной энергии состояний  $X^3\Delta$ ,  $A^3\Phi$  и  $B^3\Pi$  молекулы ZrO приводит к энергиям диссоциации, равным 189, 200 и 197 ккал/моль соответственно. Однако, учитывая, что состояние  $X^3\Delta$ , возможно, не основное, эти величины не могут рассматриваться даже как приближенные значения энергии диссоциации.

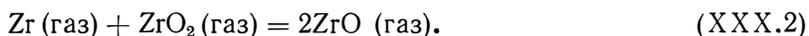
В обзоре Бруэра [917] для энергии диссоциации ZrO принято значение  $D_0 = 170 \pm \pm 20$  ккал/моль, вычисленное на основании работы Скиннера, Эдуардса и Джонстона [3756], в которой было найдено, что давление ZrO над системой Zr + ZrO<sub>2</sub> меньше давления циркония или двуокиси циркония. Однако результаты масс-спектрометрического исследования [1108] находятся в противоречии с этим значением.

Чупка, Беркович и Инграм [1108] провели масс-спектрометрическое исследование состава паров над системой Zr — ZrO<sub>2</sub> и нашли, что основным продуктом испарения этой системы при температурах 2100—2400° К является ZrO. Используя результаты тарировки масс-спектрометра, основанные на испарении известного количества серебра, авторы этой работы смогли вычислить абсолютные значения парциального давления ZrO над такой системой и величину теплового эффекта  $\Delta H_{2190} = 144,3$  ккал/моль реакции



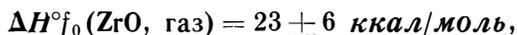
Выполненный авторами [1108] пересчет теплового эффекта этой реакции к абсолютному нулю дал  $\Delta H_0 = 151 \pm 6$  ккал/моль. Пересчет данных Чупки, Берковича и Инграма [1108], основанный на принятых в настоящем Справочнике значениях термодинамических свойств соединений циркония, привел к  $\Delta H_0 = 153$  ккал/моль. Этой величине соответствует теплота образования одноокиси циркония  $\Delta H^{\circ}f_0 (\text{ZrO}, \text{газ}) = 23$  ккал/моль.

Чупка, Беркович и Инграм [1108], используя измеренные ионные токи Zr<sup>+</sup>, ZrO<sup>+</sup> и ZrO<sub>2</sub><sup>+</sup>, вычислили значение константы равновесия  $K_{p_{2408}} = 1000$  для реакции



Этому значению константы равновесия соответствует теплота реакции  $\Delta H_0 = -7,7$  ккал/моль<sup>1</sup> и теплота образования одноокиси циркония  $\Delta H^{\circ}f_0 = 27$  ккал/моль. Последняя величина менее надежна, так как для ее вычисления было использовано значение теплоты сублимации двуокиси циркония, известное недостаточно точно.

В Справочнике принимается значение теплоты образования одноокиси циркония



вычисленное по результатам измерений Чупки, Берковича и Инграма [1108]. Выбранное значение подтверждается результатами обработки опытов Аккермана и Торна [488, 1013] по измерению давлений паров двуокиси циркония (см. стр. 939). Значительная диссоциация двуокиси циркония в условиях опытов этих авторов позволяет найти значение теплоты образования одноокиси циркония  $\Delta H^{\circ}f_0 (\text{ZrO}, \text{газ}) = 20,5$  ккал/моль, если принять для теплоты сублимации ZrO<sub>2</sub> значение 177 ккал/моль.

Принятому значению теплоты образования одноокиси циркония соответствует



**ZrO<sub>2</sub> (крист.).** Значения теплоты образования двуокиси циркония, найденные в ранних работах [4197, 3518, 3722, 3519, 3054, 3524] методом сжигания металлического циркония, неточны, так как использованные образцы были недостаточно чистыми. Кроме того, точность результатов понижалась вследствие того, что сжигание проводилось в присутствии

<sup>1</sup> Авторы работы [1108] вычислили значительно большую величину  $\Delta H_0 = -14,4$  ккал/моль. Причины этого расхождения неясны (см. сноску на стр. 939).

веществ, облегчающих горение (парафиновое масло, целлофан). В термохимической литературе наибольшее признание получили работы Рота и Беккера [3519], Неймана, Крёгера и Кунца [3054] и Рота, Бёргер и Симонсена [3524], в которых были получены значения  $-258,1$ ,  $-258,2$  и  $-258,8$  *ккал/моль* соответственно.

Хамфри [2156] определил теплоту сгорания достаточно чистого (99,67%) образца циркония, который сгорал полностью без добавления веществ, облегчающих горение. Полученное в этой работе значение теплоты образования двуокиси циркония

$$\Delta H^{\circ}_{f_{298,15}}(\text{ZrO}_2, \text{ крист.}) = -261,5 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$$

лучшее из имеющихся в литературе и принимается в Справочнике.

**ZrO<sub>2</sub> (газ).** Хок, Наката и Джонстон [2090] измерили эффузионным методом давления паров над ZrO<sub>2</sub> и над смесью Zr + ZrO<sub>2</sub> (2014—2290° К). Основываясь на том, что давления паров в том и другом случае оказались одинаковыми, авторы пришли к выводу, что основным продуктом испарения является ZrO<sub>2</sub>. Найденным в работе [2090] значениям давления паров двуокиси циркония соответствует  $\Delta H_{s_0} = 146$  *ккал/моль*. Однако измерения авторов [2090] оказались ошибочными, так как в обоих случаях основной реакцией было восстановление двуокиси циркония металлическим танталом, из которого была сделана эффузионная ячейка [932, 1108].

Чупка, Беркович и Инграм [1108] провели масс-спектрометрическое исследование состава паров двуокиси циркония. Исследование показало, что при испарении двуокиси циркония ZrO является основной составной частью паров. По зависимости логарифма ионного тока ZrO<sub>2</sub><sup>+</sup> от температуры (2200—2500° К) авторы нашли для теплоты сублимации двуокиси циркония значение  $\Delta H_{s_{2350}} = 171 \pm 4$  *ккал/моль*, среднее из нескольких серий опытов, проведенных с эффузионными камерами из двуокиси тория и двуокиси циркония. Пересчет этого значения к 0° К по данным настоящего Справочника приводит к значению  $\Delta H_{s_0} = 179$  *ккал/моль*<sup>1</sup>.

Испаряя известное количество серебра, Чупка и др. [1108] провели тарировку аппаратуры и получили возможность вычислить абсолютные значения парциальных давлений ZrO<sub>2</sub> в различных сериях опытов (семь точек в интервале 2331—2480° К). По этим данным ими было вычислено значение теплоты сублимации двуокиси циркония  $\Delta H_{s_{2405}} = 169$  *ккал/моль*. Расчет, основанный на принятых в Справочнике значениях термодинамических функций, привел к величине  $\Delta H_{s_0} = 177$  *ккал/моль*.

Согласно данным, полученным эффузионным методом Аккерманом и Торном [488], давление паров над твердой двуокисью циркония описывается уравнением  $\lg p_{(am)} = 8,30 - 3,57 \cdot 10^4 T^{-1}$ , и теплота сублимации ZrO<sub>2</sub> равна  $\Delta H_{s_{2584}} = 163$  *ккал/моль* (это соответствует  $\Delta H_{s_0} = 172$  *ккал/моль*). Масс-спектрометрические измерения [1108] и термодинамические расчеты показывают, что в условиях опытов работы [488] пары двуокиси циркония должны содержать значительное количество (50—70%) ZrO (газ). Поэтому расчеты опытов Аккермана и Торна [488] не могут дать независимых значений теплоты сублимации ZrO<sub>2</sub> или теплоты образования ZrO. Проведенные расчеты показали следующую зависимость между этими величинами (в *ккал/моль*):

| $\Delta H_{s_0}$ (ZrO <sub>2</sub> , крист.) | $\Delta H^{\circ}_{f_0}$ (ZrO, газ) |
|--|-------------------------------------|
| 174  | 24,6                                |
| 175  | 23,1                                |
| 177  | 20,5                                |
| 179  | 19,1                                |

<sup>1</sup> Чупка, Беркович и Инграм [1108] при пересчете к абсолютному нулю получили значительно бóльшую величину  $\Delta H_{s_0} = 188,2$  *ккал/моль*. Примерно такие же расхождения оказались и при пересчетах других тепловых эффектов, измеренных Чупкой и др. [1108]. Причина этих расхождений остается неясной, так как для вычисления термодинамических функций ZrO<sub>2</sub> (газ) и ZrO<sub>2</sub> (крист.) в Справочнике и в работе [1108] использованы практически одни и те же исходные данные и вычисленные авторами [1108] энтропия сублимации ZrO<sub>2</sub> и изменение энтропии при реакции (XXX.2) совпали с вычисленными по данным Справочника.

Таким образом, результаты расчетов опытов Аккермана и Торна [488] хорошо согласуются с результатами, полученными на основании измерений Чупки, Берковича и Инграма [1108]:  $\Delta H^{\circ}f_0(\text{ZrO}, \text{газ}) = 23 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H_{S_0}(\text{ZrO}_2, \text{крист.}) = 177$  и  $179 \text{ ккал/моль}$ .

В Справочнике принимается значение теплоты сублимации двуокиси циркония

$$\Delta H_{S_0}(\text{ZrO}_2, \text{крист.}) = 177 \pm 6 \text{ ккал/моль},$$

среднее из вычисленных по результатам измерений [1108, 488]. Погрешность этого значения принята по оценке Чупки, Берковича и Инграма [1108]. Принятому значению  $\Delta H_{S_0}(\text{ZrO}_2, \text{крист.})$  соответствуют

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{ZrO}_2, \text{газ}) = -83,212 \pm 6 \text{ ккал/моль},$$

$$D_0(\text{ZrO}_2) = 346,186 \pm 8 \text{ ккал/моль}.$$

Стандартным состоянием свинца является **Pb (крист.)**.

**Pb (газ)**. В табл. 297 приведена сводка литературных данных по давлению насыщенных паров свинца. Вычисленные по этим данным значения теплоты сублимации свинца приведены в последнем столбце таблицы.

Наиболее надежны данные Родебуша и Диксона [3466, 3467], полученные двумя различными методами (метод определения температуры кипения и статический метод) и приводящие к значению  $\Delta H_{S_0} = 47,0 \text{ ккал/г-атом}$ . К такой же величине приводит расчет, осно-

Таблица 297

Результаты вычислений теплоты сублимации свинца

| Авторы                                    | Год            | Метод       | Интервал температуры, °К | Число измерений | $\Delta H_{S_0}$<br>ккал/г-атом |
|---|----------------|-------------|--------------------------|-----------------|---------------------------------|
| Гринвуд [1852] . . . . .                  | 1911           | Кипения     | 1588—1798                | 3               | 43,2±0,5                        |
| Вартенберг [4152] . . . .                 | 1913           | Протока     | 1081—1451                | 3               | 46,1±0,2                        |
| Инголд [2172] . . . . .                   | 1922           | Кипения     | 1196—1611                | 57              | 45,8±0,5                        |
| Эджертоном [1468] . . . .                 | 1923           | Эффузионный | 800—1046                 | 23              | 47,4±0,2                        |
| Родебуш, Диксон [3466,<br>3467] . . . . . | { 1925<br>1925 | Кипения     | 1433—1601                | 21              | 47,0±0,02                       |
|   |                | Статический | 1391—1512                | 8               | 46,97±0,03                      |
| Хартек [1965] . . . . .                   | 1928           | Эффузионный | 1353—1477                | 4               | 46,6±0,1                        |
| Руфф, Бергдал [3551] . .                  | 1929           | Кипения     | 1548—1828                | 6               | 43,6±0,5                        |
| Лейтгембель [2588] . . .                  | 1931           | »           | 2013                     | 1               | 46,7                            |
| Баур, Бруннер [691] . .                   | 1934           | »           | 1329—1673                | 4               | 45,8±1,2                        |
| Фишер [1563] . . . . .                    | 1934           | »           | 2028                     | 1               | 47,0                            |

ванный на значении температуры кипения свинца, найденном Фишером [1563]. Близкие значения теплоты сублимации свинца были вычислены по данным Эджертона [1468] ( $47,4 \text{ ккал/г-атом}^1$ ), Хартека [1965] ( $46,6 \text{ ккал/г-атом}$ ) и Лейтгембеля [2588] ( $46,7 \text{ ккал/г-атом}$ ). В Справочнике принимается значение теплоты сублимации свинца

$$\Delta H_{S_0}(\text{Pb}, \text{крист.}) = \Delta H^{\circ}f_0(\text{Pb}, \text{газ}) = 47,0 \pm 0,3 \text{ ккал/г-атом}.$$

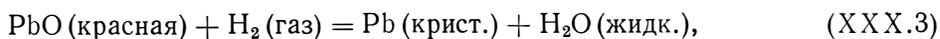
**PbO (крист., красная)**. Быховский и Россини [813] на основании измеренных Томсеном [3981] значений теплоты растворения окиси свинца в азотной кислоте и теплоты осаждения хлористого свинца хлористым калием вычислили для теплоты образования окиси свинца величину  $-52,91 \text{ ккал/моль}$ .

Более точное значение теплоты образования окиси свинца может быть вычислено на основании измеренных рядом авторов [3779, 2184, 3822, 286] значений э. д. с. элементов, в которых протекали реакции с участием окиси свинца <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Давления паров, найденные Эджертоном [1468], несколько занижены вследствие большого размера эффузионного отверстия.

<sup>2</sup> Фрид [1613] провел измерения только при 0° С, и поэтому полученная им величина не была использована для расчета теплоты образования окиси свинца.

Смит и Вудс [3779], Ишикава и Сибата [2184] и Маколкин [286] измерили э. д. с. элемента, в котором протекала реакция



и нашли значения  $\Delta G_{298,15}^0$ , равные соответственно  $-11,51$ ,  $-11,64$  и  $-11,16$  ккал/моль. На основании этих величин и принятых в Справочнике стандартных энтропий компонентов реакции были вычислены значения теплоты образования окиси свинца в красной кристаллической модификации, равные соответственно  $-52,40$ ,  $-52,27$  и  $-52,75$  ккал/моль.

В работах [3779, 286] были проведены измерения э. д. с. элементов при нескольких температурах, что дало возможность вычислить по уравнению Гиббса — Гельмгольца значения теплоты реакции (XXX.3) и соответствующие им значения теплоты образования окиси свинца:  $-52,40$  и  $-51,72$  ккал/моль.

Спенсер и Мот [3822] измерили э. д. с. элемента, в котором происходило восстановление окиси ртути (красная модификация) металлическим свинцом с образованием красной или желтой модификаций окиси свинца. Пересчет полученных авторами работы [3822] величин с использованием уточненных термодинамических свойств окиси ртути [1193, 917, 3508] приводит к значениям теплоты образования окиси свинца  $-51,41$  ккал/моль (красная модификация) и  $-51,08$  ккал/моль (желтая модификация). По результатам исследования [562], выполненного несколько ранее этим же методом, были вычислены значения  $-51,84$  ккал/моль (красная модификация) и  $-51,31$  ккал/моль (желтая модификация).

Наиболее надежны результаты измерений [3779<sup>1</sup>, 286, 2184], на основании которых для теплоты образования красной модификации окиси свинца в Справочнике принимается

$$\Delta H_{298,15}^{\circ f} (\text{PbO, крист., красная}) = -52,4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

При выборе значений термодинамических функций окиси свинца в конденсированном состоянии (см. предыдущий параграф) используется теплота перехода красной модификации PbO в желтую. Помимо результатов, полученных при измерениях э. д. с. соответствующих элементов:  $\Delta H_{298,15} = 327$  [3822] и  $527$  ккал/моль [562], эта величина была вычислена на основании определения растворимости этих модификаций в растворе щелочи. Рандалл и Спенсер [3368a] нашли таким методом<sup>2</sup> значение  $348$  ккал/моль, а Гарретт и др. [1654] —  $465$  ккал/моль. На основании этих измерений для теплоты перехода красной модификации окиси свинца в желтую было принято  $\Delta H_{298,15} = 0,4 \pm 0,1$  ккал/моль. Совпадающее значение было рекомендовано в работе Миллара [2912] и в справочнике Бюро стандартов США [3508].

Принятым значениям теплоты перехода и теплоты образования красной модификации соответствует

$$\Delta H_{298,15}^{\circ f} (\text{PbO, крист., желтая}) = -52,0 \pm 0,51 \text{ ккал/моль.}$$

**PbO (газ).** В табл. 298 приведены значения теплоты сублимации PbO, вычисленные с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических функций по результатам измерений давления насыщенных паров окиси свинца<sup>3</sup>. Данные Фейзера [1545] не достоверны из-за несовершенства примененного метода измерения давления пара. Результаты эффузионных измерений, проведенных Ан. Несмеяновым и др. [316, 315], имеют большой разброс вследствие взаимодействия PbO с материалами эффузионных камер. Результаты измерений методом протока, полученные Ан. Несмеяновым и др. [316, 315] и Хёрбе и Кнакке [2122], а также результаты измерений методом испарения с поверхности

<sup>1</sup> Хорошее согласие величин, вычисленных по уравнению Гиббса — Гельмгольца и по энтропии модификаций PbO, видимо, свидетельствует о том, что результаты работы Смита и Вудса [3779] наиболее точные.

<sup>2</sup> В оригинальных работах приводятся изменения изобарного потенциала ( $\Delta G_{298,15}^{\circ}$ ) при переходе красной модификации окиси свинца в желтую. Приведенные в тексте значения теплот переходов были вычислены на основании этих величин и принятых в Справочнике стандартных энтропий модификаций окиси свинца.

<sup>3</sup> Окись свинца в нейтральных условиях испаряется без диссоциации на элементы, что было подтверждено как термодинамическими расчетами, так и экспериментально. Ан. Несмеянов, Фирсова и Исакова [316] установили, что результаты измерений давления пара окиси свинца методом протока не зависят от того, какой газ используется в качестве носителя — азот, воздух или кислород.

## Результаты вычисления теплоты сублимации красной модификации окиси свинца

| А вторы                                       | Год  | Метод                   | Интервал температуры, °К | Число измерений | $\Delta H_{s_0}$ , ккал/моль |
|---|------|-------------------------|--------------------------|-----------------|------------------------------|
| Фейзер [1545] . . . . .                       | 1929 | а                       | 1023—1473                | 10              | $62,0 \pm 0,5$               |
| Хёрбе, Кнакке [2122] .                        | 1959 | Протока                 | 1198—1500                | 10              | $63,3 \pm 0,7$               |
|   | 1959 | »                       | 1055—1153                | 15              | $64,0 \pm 0,5$               |
| Ан. Н. Несмеянов, Фирсова, Исакова [316, 315] | 1959 | Испарения с поверхности | 887—1043                 | 14              | $64,6 \pm 0,5$               |
|   | 1959 | Эффузионный             | 1029—1151                | 6               | $64,1 \pm 1,6$               |

<sup>а</sup> Фейзер измерял давление насыщенных паров окиси свинца по потере веса платиновой лодочки с PbO, нагреваемой в атмосфере инертного газа.

[316, 315] находятся в удовлетворительном согласии друг с другом и приводят к среднему значению теплоты сублимации красной модификации окиси свинца, равному

$$\Delta H_{s_0}(\text{PbO, крист., красная}) = 64,0 \pm 1,0 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение принимается в Справочнике. Ему соответствуют

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{PbO, газ}) = 12,104 \pm 1,1 \text{ ккал/моль,}$$

$$D_0(\text{PbO}) = 93,883 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Линейная экстраполяция колебательных уровней энергии молекулы PbO в основном состоянии  $X^1\Sigma$  приводит к  $D_0(\text{PbO}) = 100 \text{ ккал/моль}$ . Эрхард и Норриш [1489a] указывают, что примерно такое же значение по предварительным данным получили Сагден и Булевич. Эти значения значительно менее точны по сравнению с вычисленным по термохимическим данным.

**PbF (газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней энергии молекулы PbF для основного состояния  $X_1^2\Pi_{1/2}$  по постоянным, приведенным в табл. 289, дает  $D_0(\text{PbF}) = 79 \text{ ккал/моль}$ . Изучая преддиссоциацию молекулы PbF в состоянии  $V^2\Sigma$ , Виланд и Ньюбург [4260] нашли границу возможных значений энергии диссоциации  $D_0 \leq 82 \text{ ккал/моль}$ . В последующей работе [4261] эти же авторы уточнили значение энергии диссоциации и вычислили  $D_0 = 74 \text{ ккал/моль}$ . На основании этих работ Гейдон [1668] рекомендует значение

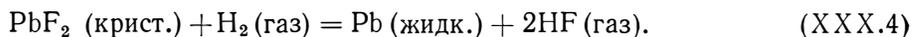
$$D_0(\text{PbF}) = 74 \text{ ккал/моль,}$$

которое принимается в Справочнике. Погрешность этого значения, как указывают Виланд и Ньюбург [4260], составляет  $\pm 4 \text{ ккал/моль}$ . Этому значению энергии диссоциации соответствует

$$\Delta H^{\circ}f_0(\text{PbF, газ}) = -8,5 \pm 4,1 \text{ ккал/моль.}$$

**PbF<sub>2</sub> (крист.).** Гунтц [1898, 1899] измерил теплоту осаждения фтористого свинца из раствора нитрата свинца. На основании этих данных Быховский и Россини [813] вычислили значение теплоты образования фтористого свинца —  $159,5 \text{ ккал/моль}$ .

Еллинек и Рудат [2220] исследовали равновесие



По найденным в этой работе константам равновесия с использованием принятых в настоящем Справочнике значений термодинамических потенциалов была вычислена теплота образования фтористого свинца —  $158,6 \text{ ккал/моль}$ .

Данные, полученные Доманжем [1361] при исследовании равновесия

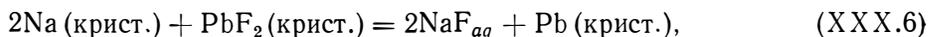


несовсем точны, так как расчет теплоты этой реакции по зависимости констант равновесия от температуры и с использованием термодинамических потенциалов приводит к значениям, отличающимся на 10 ккал/моль.

Вартенберг [4155] измерил теплоту растворения в плавиковой кислоте желтой модификации PbO и нашел для теплоты образования фтористого свинца  $-159,3 \pm 0,3$  ккал/моль. Внесение поправки, учитывающей уточненное значение теплоты образования PbO (см. стр. 941), приводит к  $-159$  ккал/моль.

Бруэр [1093] на основании данных [3678] по растворимости в воде фторида свинца вычислил значение  $\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PbF}_2, \text{крист.}) = -158,1$  ккал/моль.

Айветт и Де-Врис [2195] измерили при 15, 25 и 35° С э. д. с. элемента, в котором протекала реакция



и по уравнению Гиббса — Гельмгольца нашли для теплоты этой реакции значения от  $-112,39$  до  $-112,09$  в зависимости от концентрации раствора NaF. Из этих данных следует, что теплота образования фтористого свинца составляет  $-160,4 \pm 1,0$  ккал/моль. Результаты работы Айветта и Де-Вриса [2195] наиболее надежны. В Справочнике принимается

$$\Delta H^\circ f_{298,15}(\text{PbF}_2, \text{крист.}) = -160,4 \pm 1,0 \text{ ккал/моль.}$$

**PbF<sub>2</sub> (газ).** Давление насыщенных паров PbF<sub>2</sub> измерялось Вартенбергом и Боссе [4161] методом определения точек кипения (1351—1562° К) и Ан. Н. Несмеяновым и Иофа [311] эффузионным методом (792—988° К). Расчет теплоты сублимации PbF<sub>2</sub> при 0° К по этим данным приводит к значениям  $54,4 \pm 0,1$  и  $55,2 \pm 0,5$  ккал/моль соответственно. Вычисление теплоты сублимации PbF<sub>2</sub> по зависимости  $\lg p$  от  $1/T$ , полученной в работе [4161], с последующим пересчетом к 0° К дает значение  $\Delta H_{s_0} = 54,8$  ккал/моль. Аналогичный расчет по данным работы [311] не может быть сделан достаточно надежно вследствие сильного разброса экспериментальных точек. Для теплоты сублимации PbF<sub>2</sub> в Справочнике принимается среднее значение из трех приведенных выше:

$$\Delta H_{s_0}(\text{PbF}_2, \text{крист.}) = 54,8 \pm 2 \text{ ккал/моль,}$$

погрешность которого в основном определяется неточностью термодинамических функций газообразного и конденсированного PbF<sub>2</sub>.

Принятому значению теплоты сублимации соответствуют

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ f_0(\text{PbF}_2, \text{газ}) &= -105,645 \pm 2,2 \text{ ккал/моль,} \\ D_0(\text{PbF}_2) &= 189,645 \pm 2,5 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Стандартным состоянием ртути является Hg (жидк.).

Ниже температуры плавления 234,29° К стандартным состоянием является ртуть в кристаллическом состоянии.

**Hg (газ).** Бьюси и Джиок [1035] на основании данных Мензиса [2853] и Битти с сотрудниками [702] по давлению насыщенных паров ртути вычислили значение теплоты испарения ртути в точке кипения, равное  $\Delta H_{629,88} = 14,127$  ккал/г-атом. В этих расчетах были использованы термодинамические функции жидкой ртути, рассчитанные авторами [1035] по результатам собственных измерений теплоемкости ртути (15—330° К) и данным Дугласа, Болл и Джиннингса [1386] по энтальпии жидкой ртути выше 273° К. Пересчет теплоты испарения ртути к 0° К приводит к значению

$$\Delta H_{s_0}(\text{Hg, крист.}) = \Delta H^\circ f_0(\text{Hg, газ}) = 15,40 \pm 0,03 \text{ ккал/г-атом,}$$

принимаемому в Справочнике.

В 1955—1956 гг. были опубликованы данные Спеддинга и Дай [3816] по давлению паров ртути (250—360° С) и данные Смита и Уолкотта [3794] по теплоемкости <sup>1</sup> ртути при самых

<sup>1</sup> Кострюков и Стрелков [253] измерили теплоемкость ртути в интервале 210—240° К и показали отсутствие заметного влияния гетерофазных флуктуаций на теплоемкость чистой ртути даже за 0,01° до температуры плавления ртути (234,29° К) [1035].

низких температурах (1,3 — 20° К). Учет результатов этих работ не сказывается сколько-нибудь заметно на принятом в Справочнике значении.

**HgF(газ).** Линейная экстраполяция колебательных уровней энергии молекулы HgF, выполненная по принятым значениям молекулярных постоянных (табл. 289), приводит к значению энергии диссоциации

$$D_0(\text{HgF}) = 40 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение, совпадающее с рекомендованными Герцбергом [2020] и Розеном [649], принимается в Справочнике. Принятому значению энергии диссоциации соответствует

$$\Delta H^\circ f_0(\text{HgF, газ}) = -6,1 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 299

Принятые значения (в ккал/моль) термодинамических величин циркония, свинца, ртути и их соединений

| Вещество         | Состояние          | $D_0$ или $\Delta H_{s_0}$ | $\Delta H^\circ f_0$ | $\Delta H^\circ f_{293,15}$ | $\Delta H^\circ f_{298,15}$ | $H^\circ_{293,15} - H^\circ_0$ | $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ |
|------------------|--------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Zr               | Крист.             | 145 000 <sup>a</sup>       | 0                    | 0                           | 0                           | 1283                           | 1313                           |
| Zr               | Газ                | —                          | 145 000              | 145 314                     | 145 316                     | 1597                           | 1629                           |
| ZrO              | »                  | 180 987                    | 23 000               | 22 627                      | 22 636                      | 1930                           | 1986                           |
| ZrO <sub>2</sub> | Крист.             | 177 000 <sup>a</sup>       | -260 212             | -261 502                    | -261 500                    | 2033                           | 2100                           |
| ZrO <sub>2</sub> | Газ                | 346 186                    | -83 212              | -83 933                     | -83 942                     | 2602                           | 2658                           |
| Pb               | Крист.             | 47 000 <sup>a</sup>        | 0                    | 0                           | 0                           | 1613                           | 1644                           |
| Pb               | Газ                | —                          | 47 000               | 46 843                      | 46 837                      | 1456                           | 1481                           |
| PbO              | Крист.,<br>Красная | 64 000 <sup>a</sup>        | -51 896              | -52 407                     | -52 400                     | 2122                           | 2177                           |
| PbO              | Газ                | 93 883                     | 12 104               | 11 574                      | 11 565                      | 2103                           | 2142                           |
| PbF              | »                  | 74 000                     | -8 500               | -8 977                      | -8 986                      | 2173                           | 2214                           |
| PbF <sub>2</sub> | Крист.             | 54 800 <sup>a</sup>        | -160 445             | -160 419                    | -160 400                    | 3712                           | 3800                           |
| PbF <sub>2</sub> | Газ                | 189 645                    | -105 645             | -106 422                    | -106 430                    | 2909                           | 2970                           |
| Hg               | Жидк. <sup>б</sup> | 15 400 <sup>a</sup>        | 0                    | 0                           | 0                           | 2199                           | 2232                           |
| Hg               | Газ                | —                          | 15 400               | 14 657                      | 14 649                      | 1456                           | 1481                           |
| HgF              | »                  | 40 000                     | -6 100               | -7 153                      | -7 164                      | 2183                           | 2224                           |

<sup>a</sup> Приведены значения теплоты сублимации.

<sup>б</sup> Твердая до температуры плавления 234,29 °К.

## ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ (He, Ne, Ar, Kr, Xe) И ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ( $e^-$ )

### § 123. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Поскольку атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr и Xe) имеют замкнутые электронные оболочки, основным состоянием этих атомов является состояние  $^1S$ , а первые возбужденные состояния характеризуются высокой энергией возбуждения (159850,318; 134043,790; 93143,800; 79972,535 и 67068,047  $см^{-1}$  для He, Ne, Ar, Kr и Xe соответственно [2941]). Поэтому при вычислении термодинамических функций инертных газов в интервале температур 293,15—6000° К электронная составляющая была принята равной нулю, и расчет проводился по уравнениям для поступательных составляющих в значениях  $\Phi_T^*$  и  $S_T^*$  [уравнения (II.8) — (II.9)]; соответствующие постоянные  $A_\Phi$  и  $A_S$  приведены в табл. 300. Погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций инертных газов определяется только неточностью основных физических постоянных и не превышает  $\pm 0,005$  кал/г-атом · град.

Термодинамические функции инертных газов, приведенные в различных справочниках (см., например, [2142, 3680]), согласуются с вычисленными в настоящем Справочнике в пределах указанной выше погрешности. Значения термодинамических функций инертных газов, вычисленные Кольским, Джилмером и Джиллесом [2462], превышают вычисленные авторами Справочника на 0,005—0,01 кал/г-атом · град в  $\Phi_T^*$ , что, по-видимому, объясняется тем, что в работе [2462] в расчете были использованы атомные веса в физической шкале.

Расчет констант равновесия реакций ионизации инертных газов в настоящем Справочнике не проводился, поскольку атомы инертных газов имеют высокие потенциалы ионизации.

За стандартное состояние инертных газов принимаются соответствующие одноатомные газы при давлении 1 атм. Поэтому теплоты образования инертных газов соответственно равны нулю.

Термодинамические функции He, Ne, Ar, Kr и Xe приведены в табл. 34, 35, 36, 37 и 38 II тома Справочника.

### § 124. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Электронный газ, как это было показано впервые Зоммерфельдом [3810], является вырожденным газом Ферми — Дирака, и его свойства отличаются от свойств газа, подчиняющегося классической статистике Больцмана, тем больше, чем ниже абсолютная температура или выше плотность. В своей работе Зоммерфельд вывел формулы для расчета термодинамических функций электронного газа (подробнее см. монографии Бете и Зоммерфельда [91] и Майера и Геперт-Майер [285]). В эти формулы, в отличие от классических, входят интегралы, которые не вычисляются в конечном виде. Таблицы значений этих интегралов были составлены Мак-Дугаллом и Стонером [2701], а также Гордоном [1806].

Следует отметить, что формулы, полученные Зоммерфельдом, выведены для случая электронного газа в металле, где плотность газа настолько велика, что вырождение его

Таблица 300

Значения (в кал/г-атом · град)  
постоянных в уравнениях  
(II.8) — (II.9) для инертных газов

| Вещество | $A_\Phi$ | $A_S$    |
|----------|----------|----------|
| He       | —3,14892 | —1,81928 |
| Ne       | 1,67356  | 6,64176  |
| Ar       | 3,70843  | 8,67663  |
| Kr       | 5,91714  | 10,88534 |
| Xe       | 7,25571  | 12,22391 |

значительно вплоть до температур  $\sim 1\,000\,000^\circ\text{K}$ . Если же рассматривать свободный электронный газ при давлении  $1\text{ атм}$ , то плотность его достаточно мала, и при температурах выше  $1000\text{—}1500^\circ\text{K}$  такой газ с большой степенью точности можно считать невырожденным классическим газом Больцмана. При более низких температурах значения термодинамических функций электронного газа, вычисленные с учетом вырождения, значительно отличаются от вычисленных по классическим формулам (расхождение в значении энтальпии при  $293,15^\circ\text{K}$  составляет примерно  $800\text{ кал/моль}$ .) Однако при рассмотрении конкретных задач, связанных с расчетом равновесий ионизации, такие расхождения в значениях термодинамических функций практически не имеют значения, поскольку парциальное давление электронов при умеренных температурах (до  $1500^\circ\text{K}$ ) очень мало<sup>1</sup>.

Ввиду этого в настоящем Справочнике термодинамические свойства электронного газа были вычислены в интервале температур  $293,15\text{—}20\,000^\circ\text{K}$  для невырожденного идеального газа при давлении  $1\text{ атм}$ . Расчет проводился по уравнениям (II.3)—(II.4), где в соответствии с двумя возможными ориентациями спина электрона принимается, что  $\Phi_{\text{вн}}^* = S_{\text{вн}} = R \ln 2$ , а поступательные составляющие  $\Phi_{\text{пост}}^*$  и  $S_{\text{пост}}^\circ$  вычислялись по соотношениям (II.6)—(II.7) с «атомным весом» электрона, принятым равным (в химической шкале),  $5,4861 \cdot 10^{-4}$  (см. Приложение 1). Окончательно:

$$\begin{aligned}\Phi_T^* &= 11,43960 \lg T - 28,2870, \\ S_T^\circ &= 11,43960 \lg T - 23,3188.\end{aligned}$$

Термодинамические функции электронного газа были вычислены ранее Хаффом, Гордоном и Моррелл [2142] в интервале температур  $298,16\text{—}6000^\circ\text{K}$ . Расчет проводился, так же как и в настоящем Справочнике, для невырожденного газа; поэтому полученные авторами работы [2142] значения термодинамических функций электронного газа полностью совпадают с приведенными в табл. 380 (II).

<sup>1</sup> В случае необходимости можно легко пересчитать парциальное давление электронов, вычисленное по статистике Больцмана, на давление вырожденного газа. Детали такого расчета описаны в работе Гордона [1806].

Часть 3  
ПРИЛОЖЕНИЯ



## АТОМНЫЕ ВЕСА, ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И СПИНЫ ЯДЕР ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАССМАТРИВАЕМЫХ В СПРАВОЧНИКЕ

---

В настоящем Справочнике рассматриваются термодинамические свойства 31 химического элемента и их соединений. При вычислении таблиц термодинамических свойств этих веществ на основе методов статистической механики и термодинамики использовались значения следующих величин, характерных для каждого химического элемента:

- 1) атомный вес элемента (средний);
- 2) содержание стабильных изотопов в природном элементе;
- 3) атомные веса изотопов;
- 4) ядерные спины изотопов.

В табл. 301 приведены принятые в настоящем Справочнике значения указанных величин для химических элементов.

Изменения в принятых значениях атомных весов элементов, произошедшие в течение 1894—1949 гг., приведены в справочнике [319]. В течение 1950—1958 гг. изменения в атомных весах элементов были опубликованы в докладах Комиссии по атомным весам Международному союзу по чистой и прикладной химии [4245—4249].

В настоящем Справочнике приняты значения атомных весов, рекомендованные Комиссией в 1956 г. [4248] и оставленные ею без изменения в 1958 г. [4249]. Те же значения атомных весов были приняты и в первом издании Справочника. Принятые в Справочнике значения атомных весов элементов приведены в графе 4 табл. 301.

В графах 5—8 табл. 301 приведены данные для стабильных и долгоживущих изотопов рассматриваемых в Справочнике элементов. Исключение составляет только водород, для которого приводятся данные не только для стабильных изотопов— протия ( $H^1$ ) и дейтерия ( $H^2$  или  $D$ ), но и для радиоактивного изотопа трития ( $H^3$  или  $T$ ), период полураспада которого, согласно [3889], равен 12,262 года. Из радиоактивных, но долгоживущих изотопов в табл. 301 приведены данные для  $K^{40}$ ,  $Rb^{87}$  и  $Zr^{96}$ , периоды полураспада которых, согласно [3889], равны соответственно  $1,25 \cdot 10^9$ ,  $5,0 \cdot 10^{10}$  и  $1,6 \cdot 10^{17}$  лет.

В графах 6 и 8 табл. 301 приведены принятые в настоящем Справочнике данные о процентном содержании изотопов в природном элементе в соответствии со значениями этих величин, рекомендованными в 1958 г. Стромингером, Холландером и Сиборгом [3889]. Незначительные расхождения обусловлены округлениями, связанными с требованием, чтобы для каждого элемента сумма атомных процентов изотопов в природной смеси равнялась 100%. Для ряда изотопов в сводке [3889] отсутствуют данные о величине ядерного спина, ввиду того что они не были еще установлены на основании экспериментальных исследований. Большей частью такие данные отсутствуют для изотопов с четными значениями атомного номера и массового числа. Однако, согласно эмпирическому правилу [92], спины таких ядер равны нулю. Те из значений ядерных спинов, которые в табл. 301 отмечены звездочкой, установлены не на основании экспериментальных исследований, а приняты равными нулю согласно этому правилу.

Следует отметить, что экспериментальные данные о содержании изотопов в разных природных образцах одного и того же элемента не вполне однозначны. Так, например, согласно [3889], содержание изотопа  $H^1$  в природном водороде варьирует в пределах от 99,9849 до 99,9861%, и соответственно содержание изотопа  $H^2$  ( $D$ ) варьирует в пределах от 0,0151 до 0,0139%. В разных образцах природного бора содержание изотопа  $B^{10}$  варьирует в пределах от 18,45 до 18,98% и, следовательно, содержание изотопа  $B^{11}$  варьирует в

## Химические элементы и их изотопы

| Атомный номер | Элемент  |        |                            | Стабильные изотопы   |   |  |  |
|---------------|----------|--------|----------------------------|--|---|--|--|
|               | название | символ | атомный вес (Химич. шкала) | символ   | процентное содержание                   | атомный вес (физич. шкала)                           | спин ядра (в единицах $\frac{h}{2\pi}$ ) |
| 1             | Водород  | H      | 1,008                      | H <sup>1</sup><br>H <sup>2</sup> или D<br>H <sup>3</sup> или T           | 99,9851<br>0,0149<br>~ 10 <sup>-8</sup> | 1,0081451<br>2,0147425<br>3,0170013                  | 1/2<br>1<br>1/2                          |
| 2             | Гелий    | He     | 4,003                      | He <sup>3</sup><br>He <sup>4</sup>                                       | 0,00013<br>99,99987                     | 3,0169807<br>4,0038761                               | 1/2<br>0                                 |
| 3             | Литий    | Li     | 6,940                      | Li <sup>6</sup><br>Li <sup>7</sup>                                       | 7,42<br>92,58                           | 6,0170404<br>7,0182389                               | 1<br>3/2                                 |
| 4             | Бериллий | Be     | 9,013                      | Be <sup>9</sup>  | 100                                     | 9,0150566  | 3/2                                      |
| 5             | Бор      | B      | 10,82                      | B <sup>10</sup><br>B <sup>11</sup>                                       | 18,45<br>81,55                          | 10,0161236<br>11,0128153                             | 3<br>3/2                                 |
| 6             | Углерод  | C      | 12,011                     | C <sup>12</sup><br>C <sup>13</sup>                                       | 98,892<br>1,108                         | 12,0038156<br>13,0074900                             | 0<br>1/2                                 |
| 7             | Азот     | N      | 14,008                     | N <sup>14</sup><br>N <sup>15</sup>                                       | 99,635<br>0,365                         | 14,0075256<br>15,0048783                             | 1<br>1/2                                 |
| 8             | Кислород | O      | 16,000                     | O <sup>16</sup><br>O <sup>17</sup><br>O <sup>18</sup>                    | 99,7587<br>0,0374<br>0,2039             | 16,0000000<br>17,0045374<br>18,0048850               | 0<br>5/2<br>0                            |
| 9             | Фтор     | F      | 19,00                      | F <sup>19</sup>  | 100                                     | 19,0044441   | 1/2                                      |
| 10            | Неон     | Ne     | 20,183                     | Ne <sup>20</sup><br>Ne <sup>21</sup><br>Ne <sup>22</sup>                 | 90,92<br>0,26<br>8,82                   | 19,9987980<br>21,0005244<br>21,9983771               | 0<br>3/2<br>0                            |
| 11            | Натрий   | Na     | 22,991                     | Na <sup>23</sup>   | 100                                     | 22,9970911   | 3/2                                      |
| 12            | Магний   | Mg     | 24,32                      | Mg <sup>24</sup><br>Mg <sup>25</sup><br>Mg <sup>26</sup>                 | 78,60<br>10,11<br>11,29                 | 23,9926691<br>24,9937819<br>25,9908538               | 0<br>5/2<br>0                            |
| 13            | Алюминий | Al     | 26,980                     | Al <sup>27</sup>   | 100                                     | 26,9901117   | 5/2                                      |
| 14            | Кремний  | Si     | 28,090                     | Si <sup>28</sup><br>Si <sup>29</sup><br>Si <sup>30</sup>                 | 92,18<br>4,70<br>3,12                   | 27,9858226<br>28,9857037<br>29,9832868               | 0<br>1/2<br>0                            |
| 15            | Фосфор   | P      | 30,975                     | P <sup>31</sup>  | 100                                     | 30,9836125   | 1/2                                      |
| 16            | Сера     | S      | 32,066                     | S <sup>32</sup><br>S <sup>33</sup><br>S <sup>34</sup><br>S <sup>36</sup> | 95,018<br>0,750<br>4,215<br>0,017       | 31,9822388<br>32,9819473<br>33,9786635<br>35,9785253 | 0<br>3/2<br>0 *<br>0 *                   |

Таблица 301 (продолжение)

| Атомный номер | Элемент  |        |                            | Стабильные изотопы   |  |   |  |
|---------------|----------|--------|----------------------------|--|--|---|--|
|               | название | символ | атомный вес (химич. шкала) | символ   | процентное содержание                            | атомный вес (физич. шкала)  | спин ядра (в единицах $\frac{h}{2\pi}$ ) |
| 17            | Хлор     | Cl     | 35,457                     | Cl <sup>35</sup><br>Cl <sup>37</sup>   | 75,4<br>24,6                                     | 34,9799713<br>36,9776573  | 3/2<br>3/2                               |
| 18            | Аргон    | Ar     | 39,944                     | Ar <sup>36</sup><br>Ar <sup>38</sup><br>Ar <sup>40</sup>   | 0,337<br>0,063<br>99,600                         | 35,9789823<br>37,9748023<br>39,9750925  | 0<br>0 *<br>0                            |
| 19            | Калий    | K      | 39,100                     | K <sup>39</sup><br>K <sup>40</sup><br>K <sup>41</sup>  | 93,08<br>0,01<br>6,91                            | 38,9761000<br>39,9767119<br>40,9748565  | 3/2<br>4<br>3/2                          |
| 20            | Кальций  | Ca     | 40,08                      | Ca <sup>40</sup><br>Ca <sup>42</sup><br>Ca <sup>43</sup><br>Ca <sup>44</sup><br>Ca <sup>46</sup><br>Ca <sup>48</sup> | 96,97<br>0,64<br>0,144<br>2,06<br>0,003<br>0,183 | 39,9752931<br>41,9719681<br>42,9724429<br>43,9694714<br>45,9682984<br>47,967766 | 0<br>0 *<br>7/2<br>0 *<br>0 *<br>0 *     |
| 35            | Бром     | Br     | 79,916                     | Br <sup>79</sup><br>Br <sup>81</sup>   | 50,52<br>49,48                                   | 78,9434<br>80,94271   | 3/2<br>3/2                               |
| 36            | Криптон  | Kr     | 83,80                      | Kr <sup>78</sup><br>Kr <sup>80</sup><br>Kr <sup>82</sup><br>Kr <sup>83</sup><br>Kr <sup>84</sup><br>Kr <sup>86</sup> | 0,35<br>2,27<br>11,56<br>11,55<br>56,90<br>17,37 | 77,94517<br>79,94231<br>81,93946<br>82,9448<br>83,93827<br>85,93805             | 0 *<br>0 *<br>0<br>9/2<br>0<br>0         |
| 37            | Рубидий  | Rb     | 85,48                      | Rb <sup>85</sup><br>Rb <sup>87</sup>   | 72,15<br>27,85                                   | 84,94007<br>86,93722  | 5/2<br>3/2                               |
| 38            | Стронций | Sr     | 87,63                      | Sr <sup>84</sup><br>Sr <sup>86</sup><br>Sr <sup>87</sup><br>Sr <sup>88</sup>   | 0,56<br>9,86<br>7,02<br>82,56                    | 83,9411<br>85,93697<br>86,93688<br>87,93389                                     | 0 *<br>0<br>9/2<br>0                     |
| 40            | Цирконий | Zr     | 91,22                      | Zr <sup>90</sup><br>Zr <sup>91</sup><br>Zr <sup>92</sup><br>Zr <sup>94</sup><br>Zr <sup>96</sup>                     | 51,46<br>11,23<br>17,11<br>17,40<br>2,80         | 89,93344<br>90,93470<br>91,93436<br>93,9364<br>95,9393                          | 0 *<br>5/2<br>0 *<br>0 *<br>0            |
| 53            | Йод      | I      | 126,91                     | I <sup>127</sup>   | 100  | 126,94503   | 5/2                                      |
| 54            | Ксенон   | Xe     | 131,3                      | Xe <sup>124</sup><br>Xe <sup>126</sup><br>Xe <sup>128</sup>  | 0,09<br>0,09<br>1,92                             | 123,94553<br>125,94473<br>127,94433   | 0 *<br>0 *<br>0 *                        |

Таблица 301 (окончание)

| Атомный номер | Элемент  |        |                            | Стабильные изотопы |                       |                            |  |
|---------------|----------|--------|----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|--|
|               | название | символ | атомный вес (химич. шкала) | символ             | процентное содержание | атомный вес (физич. шкала) | спин ядра (в единицах $\frac{h}{2\pi}$ ) |
| 54            | Ксенон   | Xe     | 131,3                      | Xe <sup>129</sup>  | 26,44                 | 128,94574                  | 1/2                                      |
|               |          |        |                            | Xe <sup>130</sup>  | 4,08                  | 129,94466                  | 0 *                                      |
|               |          |        |                            | Xe <sup>131</sup>  | 21,18                 | 130,9465                   | 3/2                                      |
|               |          |        |                            | Xe <sup>132</sup>  | 26,89                 | 131,94606                  | 0  |
|               |          |        |                            | Xe <sup>134</sup>  | 10,44                 | 133,94778                  | 0  |
|               |          |        |                            | Xe <sup>136</sup>  | 8,87                  | 135,95021                  | 0  |
| 55            | Цезий    | Cs     | 132,91                     | Cs <sup>133</sup>  | 100                   | —                          | 7/2                                      |
| 56            | Барий    | Ba     | 137,36                     | Ba <sup>130</sup>  | 0,10                  | 129,94810                  | 0 *                                      |
|               |          |        |                            | Ba <sup>132</sup>  | 0,10                  | 131,94706                  | 0 *                                      |
|               |          |        |                            | Ba <sup>134</sup>  | 2,42                  | 133,94683                  | 0  |
|               |          |        |                            | Ba <sup>135</sup>  | 6,59                  | 134,94845                  | 3/2                                      |
|               |          |        |                            | Ba <sup>136</sup>  | 7,81                  | 135,94758                  | 0  |
|               |          |        |                            | Ba <sup>137</sup>  | 11,32                 | 136,94906                  | 3/2                                      |
|               |          |        |                            | Ba <sup>138</sup>  | 71,66                 | 137,94873                  | 0  |
| 80            | Ртуть    | Hg     | 200,61                     | Hg <sup>196</sup>  | 0,14                  | 196,0276                   | 0  |
|               |          |        |                            | Hg <sup>198</sup>  | 10,02                 | 198,0290                   | 0  |
|               |          |        |                            | Hg <sup>199</sup>  | 16,84                 | 199,0305                   | 1/2                                      |
|               |          |        |                            | Hg <sup>200</sup>  | 23,13                 | 200,0309                   | 0  |
|               |          |        |                            | Hg <sup>201</sup>  | 13,22                 | 201,0330                   | 3/2                                      |
|               |          |        |                            | Hg <sup>202</sup>  | 29,80                 | 202,0336                   | 0  |
|               |          |        |                            | Hg <sup>204</sup>  | 6,85                  | 204,0369                   | 0  |
| 82            | Свинец   | Pb     | 207,21                     | Pb <sup>204</sup>  | 1,4                   | 204,0363                   | 0  |
|               |          |        |                            | Pb <sup>206</sup>  | 25,2                  | 206,03872                  | 0  |
|               |          |        |                            | Pb <sup>207</sup>  | 21,7                  | 207,04050                  | 1/2                                      |
|               |          |        |                            | Pb <sup>208</sup>  | 51,7                  | 208,04160                  | 0  |

пределах от 81,55 до 81,02%. Принятые в табл. 301 данные о содержании изотопов кислорода соответствуют их содержанию в атмосферном кислороде, согласно результатам масс-спектрометрического исследования Нира [3094]. В сводке [3889] указывается, что вариация отношения  $O^{16}/O^{18}$  в природе не превосходит 4%.

В графе 7 табл. 301 приведены значения атомных весов изотопов, рекомендованные Кравцовым [256—258] на основании тщательного отбора наиболее точных результатов, полученных при масс-спектрометрических измерениях и при измерениях энергий ядерных реакций. Более ранние обзоры экспериментальных результатов по определению масс атомов отдельных изотопов составлялись Джелеповым и Зыряновой [179], Бейнбриджем [467] и др.

Атомные веса элементов и их изотопов принято выражать в несколько различающихся единицах. Единицей атомного веса, принятой в химии для элементов, является 1/16 среднего атомного веса природного кислорода, между тем единицей атомных весов для изотопов принята 1/16 атомного веса основного изотопа кислорода  $O^{16}$ . В связи с этим возникло понятие о химической и физической шкале атомных весов. Начиная с 1940 г. Международная Комиссия по атомным весам пользовалась для перевода данных из физической шкалы в химическую делителем 1,000275 (см. [4248]). В настоящем Справочнике под природным

кислородом понимается атмосферный кислород. Из данных, приведенных в табл. 301 для кислорода и его изотопов, следует, что средний атомный вес кислорода в физической шкале в 1,000279 раз больше, чем в химической. Это соотношение между физической и химической шкалами атомных весов и используется в настоящем Справочнике.

Предпринимавшиеся попытки унифицировать шкалу атомных весов не привели к общему соглашению (см. об этом [4248, 4249, 2811])<sup>1</sup>.

Вапстра [4148] вычислил атомные веса химических элементов по результатам измерений содержаний изотопов и массам их атомов. Результаты этих вычислений для большинства химических элементов практически совпадают со значениями атомных весов, рекомендованных в докладах Комиссии по атомным весам [4248, 4249] и принятых в настоящем Справочнике. Однако для некоторых элементов получились заметные расхождения. Наиболее значительные различия с рекомендациями Комиссии по атомным весам Вапстра получил для следующих элементов (из числа рассматриваемых в Справочнике): Ne ( $20,1722 \pm 0,0008$ ), Si ( $28,0874 \pm 0,0010$ ), Ar ( $39,94920 \pm 0,00007$ ), Br ( $79,9103 \pm 0,0015$ ), Ba ( $137,332 \pm 0,005$ ). В скобках приведены расчетные значения атомных весов (в химической шкале).

---

<sup>1</sup> В 1960 г. совет Международного союза чистой и прикладной химии [4233] принял решение о введении новой единицы атомного веса, основанной на целом числе 12 для изотопа углерода  $C^{12}$ , единой как для физики, так и для химии. Атомные веса в химической шкале, основанной на целом числе 16 для природного кислорода, надо разделить на 1,000043, чтобы перевести в новую шкалу атомных весов. Эта поправка практически несущественна для огромного большинства случаев. Ввиду этого она не учитывалась в настоящем Справочнике, численные данные которого подготавливались задолго до введения новой шкалы атомных весов.

## ПРИНЯТЫЕ В СПРАВОЧНИКЕ ЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ И ПЕРЕВОДНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЕДИНИЦ ЭНЕРГИИ, ОБЪЕМА И ДАВЛЕНИЯ

---

При применении соотношений, связывающих значения термодинамических функций со значениями молекулярных постоянных, необходимо знать численные значения следующих физических постоянных:  $h$  — постоянной Планка,  $c$  — скорости света в вакууме,  $k$  — постоянной Больцмана,  $N$  — числа Авогадро,  $R$  — универсальной газовой постоянной. Кроме того, для расчета термодинамических функций по молекулярным данным и в особенности для определения численных значений термодинамических величин по результатам экспериментальных измерений необходимо знать численные значения переводных множителей для употребляющихся единиц энергии, совместные с принятыми значениями основных физических постоянных.

Все расчеты, проводившиеся при подготовке данного Справочника, основывались на единой системе значений физических постоянных (см. табл. 303) и значений переводных множителей для единиц энергии (см. табл. 304).

**1. Физические постоянные.** Для физических постоянных в настоящем Справочнике приняты значения, рекомендованные Коэнном, Дю-Моном и др. в работах [1141—1143] на основании проведенных этими авторами кропотливых расчетов, в которых учитывались наиболее точные результаты измерений различных физических величин и теоретические соотношения, связывающие их с основными физическими постоянными. Одновременно были опубликованы аналогичные работы Бердена и Томсена [700, 701], в которых для физических постоянных были получены значения, совпадающие в пределах погрешности определения со значениями соответствующих постоянных в упомянутых работах Коэна и Дю-Мона.

Значения постоянных  $h$ ,  $c$ ,  $k$ ,  $N$ ,  $R$ , рекомендованные Коэнном и Дю-Моном [1141—1143] и Берденом и Томсеном [700, 701], в табл. 302 сравниваются со значениями этих постоянных, употреблявшимися ранее.

Наиболее точно определяемыми физическими постоянными являются: постоянная тонкой структуры  $\alpha$ , электрический заряд электрона  $e$  и скорость света в вакууме  $c$ . Поэтому в работах [1141—1143, 700, 701] постоянная Планка  $h$  определена через значения постоянных  $\alpha$ ,  $e$  и  $c$  посредством соотношения

$$h = \frac{2\pi e^2}{\alpha c}.$$

Для постоянных  $\alpha$  и  $e$  в работах [1141—1143] приняты следующие значения:

$$\alpha = (7,29729 \pm 0,00003) \cdot 10^{-3},$$

$$e = (4,80286 \pm 0,00009) \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}.$$

Величина постоянной  $\alpha$  определена на основании наиболее точных результатов измерений сверхтонкой структуры спектральных линий водорода и дейтерия и постоянная  $e$  — на основании наиболее точных определений числа Фарадея  $F = N \cdot e$  и числа Авогадро  $N$ .

Для скорости света  $c$  в работах [1141—1143] рекомендовано значение

$$c = 299\,793,0 \pm 0,3 \text{ км/сек},$$

полученное в 1954 г. Фруммом [1620] на основании результатов прецизионных измерений при помощи сконструированного этим исследователем микроволнового интерферометра.

Значения основных физических постоянных, применявшиеся при вычислении термодинамических свойств веществ по молекулярным постоянным

| Постоянная | Единица измерения  | Интернациональные критические таблицы 1926 г. [2179] | Бэрдж 1941 г. [117] | Дю-Мон и Коэн 1950 г. [1415, 1416] | Россини и др. 1952 г. [3503] | Дю-Монд и Коэн 1953 г. [1417] | Берден и Томсен 1955—1957 гг. [700, 701] | Коэн, Дю-Мон и др. 1955—1957 гг. [1141—1143] |
|------------|--|--|---------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|--|
| $h$        | $10^{-27}$ эрг·сек   | 6,554  | 6,6242              | 6,62377                            | 6,62377                      | 6,6252                        | 6,6254                                   | 6,62517                                      |
| $c$        | $10^{-10}$ см/сек  | 2,99860  | 2,99776             | 2,997902                           | 2,997902                     | 2,997929                      | 2,997928                                 | 2,997930                                     |
| $N$        | $10^{-23}$ молекул/моль  | 6,061  | 6,02283             | 6,02544 <sup>a</sup>               | 6,02380                      | 6,02472 <sup>a</sup>          | 6,0247 <sup>a</sup>                      | 6,02486 <sup>a</sup>                         |
| $k$        | $10^{-16}$ эрг/град  | 1,372  | 1,380474            | 1,38026                            | 1,380257                     | 1,38042                       | 1,38049                                  | 1,38044                                      |
| $R$        | $\left\{ \begin{array}{l} \text{дж/моль} \cdot \text{град} \\ \text{кал/моль} \cdot \text{град} \end{array} \right.$ | 8,315<br>1,9869                                      | 8,31436<br>1,986467 | —<br>1,98719                       | 8,31439<br>1,98719           | 8,31662 <sup>a</sup><br>—     | 8,3170 <sup>a</sup><br>—                 | 8,31696 <sup>a</sup><br>1,98726              |

<sup>a</sup> Отнесено к молю в физической шкале атомных весов.

Число Авогадро  $N$  определено в работах [1141—1143, 700, 701] на основании результатов наиболее точных рентгенографических измерений параметров кристаллических решеток с учетом результатов измерений также и других физических величин.

Одной из наименее точно известных физических постоянных является универсальная газовая постоянная  $R$ . Она определяется на основании уравнения состояния идеальных газов посредством следующего соотношения:

$$R = \frac{1}{T_0} \lim_{p \rightarrow 0} (pV)_0,$$

где  $(pV)_0$  — произведение давления на объем одного моля какого-либо реального газа при температуре  $T_0$ , рассматриваемое как функция давления  $p$ . При температуре  $0^\circ \text{C}$  величина  $(pV)_0$  измерялась в области малых давлений многими исследователями для разных газов. Анализ измерений, проведенных до 1940 г. для He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, и O<sub>2</sub>, был выполнен Крегом [1209]. Наиболее точные результаты экспериментальных измерений известны для кислорода. Анализ результатов этих измерений позволил Крегу определить следующее предельное значение  $pV$  при  $0^\circ \text{C}$ <sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \lim_{p \rightarrow 0} (pV)_0 &= 22,4140 \pm 0,0003 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} = 22414,6 \pm 0,3 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/моль} = \\ &= 2271,16 \pm 0,03 \text{ дж/моль}. \end{aligned}$$

Определенное в работе [1209] предельное значение  $(pV)_0$  было принято во всех последующих сводках физических постоянных. Однако для погрешности значений  $\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_0$ , найденных в работе [1209], Бэрджем [117] была предложена вдвое большая величина, чем у Крега [1209], принятая также и в работах Коэна и Дю-Мона [1141—1143].

До недавнего времени величина  $T_0$  — температура  $0^\circ \text{C}$  в термодинамической (абсолютной) шкале — определялась на основании экспериментальных измерений термических коэффициентов изобарического изменения объема и изохорического изменения давления газов. На основании результатов такого рода экспериментальных исследований Бэрджем [117] было рекомендовано значение  $T_0 = 273,160 \pm 0,010^\circ \text{K}$ . В 1954 г. X Международной конференцией по весам и мерам [1159] было принято новое определение термодинамической температурной шкалы посредством одной лишь фиксированной точки — тройной точки воды, температура которой принята равной точно  $273,16^\circ \text{K}$ . Поскольку температура плавления

<sup>1</sup> Величина  $\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_0$  известна также под названием стандартного объема 1 моля идеального газа, так как равна объему 1 моля идеального газа при  $p = 1 \text{ атм}$  и  $T = 273,15^\circ \text{K}$ .

льда при атмосферном давлении на  $0,01^\circ$  ниже температуры тройной точки, постольку в установленной X Международной конференцией термодинамической температурной шкале соответствует  $T_0 = 273,15^\circ \text{K}$ .

Принятое в настоящем Справочнике значение универсальной газовой постоянной, приведенное в табл. 303, основано на соответствующем значении  $\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_0$ , рекомендованном в работе Крэгга [1209], и значении  $T_0$ , установленном X Международной конференцией по весам и мерам.

В табл. 303 приведены также значения некоторых производных постоянных, принятые в настоящем Справочнике.

Таблица 303

Значения физических постоянных, принятые в Справочнике

| Постоянная     | Единица измерения    | Значение постоянной                     |
|----------------|----------------------|---|
| $c$            | <i>см/сек</i>        | $(2,997930 \pm 0,000003) \cdot 10^{10}$ |
| $h$            | <i>эрг·сек</i>       | $(6,62517 \pm 0,00023) \cdot 10^{-27}$  |
| $N$            | <i>молекул/моль</i>  | $(6,02318 \pm 0,00024) \cdot 10^{23}$   |
| $k$            | <i>эрг/град</i>      | $(1,38044 \pm 0,00007) \cdot 10^{-16}$  |
| $R$            | <i>кал/моль·град</i> | $1,98726 \pm 0,00005$                   |
| $R \ln 10$     | <i>кал/моль·град</i> | $4,57584 \pm 0,00011$                   |
| $R^{-1} \lg e$ | <i>моль·град/кал</i> | $0,218539 \pm 0,000006$                 |
| $hc/k$         | <i>см·град</i>       | $1,43879 \pm 0,00011$                   |

**2. Соотношения между единицами энергии.** При вычислении термодинамических свойств веществ на основании использования экспериментальных результатов спектроскопических, калориметрических, масс-спектрометрических и иных исследований приходится иметь дело с количествами энергии, выраженными в различных единицах. Традиционной единицей измерения энергии при калориметрических исследованиях является калория, в то время как традиционными единицами энергии при спектроскопических исследованиях — обратный сантиметр, а при масс-спектрометрических исследованиях — электрон-вольт. В механике издавна укоренились в качестве основных единиц энергии эрг и джоуль =  $10^7$  эрг. Однако если соотношения между обратным сантиметром и эргом и электронвольтом и эргом определяются лишь значениями физических постоянных, так как

$$1 \text{ см}^{-1} = h \cdot c \text{ эрг}, \quad 1 \text{ эв} = e/c \cdot 10^8 \text{ эрг},$$

то соотношение между единицами тепловой и механической энергии до недавнего времени устанавливалось в результате специальных экспериментальных исследований. Такое положение существовало благодаря тому, что калория определялась совершенно независимо от механических единиц энергии как количество тепла, требующееся для нагревания 1 г воды на  $1^\circ\text{C}$ . Однако в зависимости от того, какая температура принималась за начальную, на практике стали применяться разные калории (см. [1641]). Кроме того, точность определения калории лимитировалась достижимой точностью экспериментального измерения теплоемкости воды. После того как измерение тепла было сведено к соответствующим электрическим измерениям, отпала необходимость в определении калории по нагреванию воды. IX Международная конференция по весам и мерам [1158] вынесла решение считать основной единицей измерения тепла джоуль, которое было отражено в ныне действующем Государственном стандарте СССР на тепловые единицы [166]. После принятия в качестве единицы тепла джоуля калория была определена численным соотношением через джоуль (см. [1158, 166]). Однако исторически сложились два определения калории через джоули. Определение, применявшееся с давних пор в теплотехнике в связи с использованием международных таблиц термодинамических свойств водяного пара, гласит:  $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ дж}$ . [351]. В термохимии и в химической термодинамике укоренилось иное определение калории:  $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ дж}$  [147, 381, 3501], [111a]. В настоящем Справочнике принято общепот-

ребительное в термохимии и в химической термодинамике соотношение между калорией и джоулем.

Термодинамические свойства веществ выражаются в единицах энергии, приходящейся на определенное количество вещества. Большей частью термодинамические свойства выражаются в единицах энергии на моль (грамм-молекулу) вещества. Однако в ряде случаев эти величины выражают также в единицах энергии, отнесенных на молекулу или на грамм.

При подготовке настоящего Справочника все пересчеты от одних единиц энергии к другим производились на основании использования табл. 304, составленной в соответствии с принятыми в табл. 303 значениями основных физических постоянных.

Таблица 304

Принятые в Справочнике значения переводных множителей для единиц энергии

|                        | <i>эрг/молекула</i>                        | <i>дж/моль</i>                            | <i>кал/моль</i>                           | <i>эв/молекула</i>                          | <i>см<sup>-1</sup></i>                    |
|------------------------|--|---|---|---|---|
| <i>эрг/молекула</i>    | 1  | $(6,02318 \pm \pm 0,00021) \cdot 10^{16}$ | $(1,43958 \pm \pm 0,00003) \cdot 10^{16}$ | $(6,24196 \pm \pm 0,00012) \cdot 10^{11}$   | $(5,03479 \pm \pm 0,00017) \cdot 10^{15}$ |
| <i>дж/моль</i>         | $(1,66025 \pm \pm 0,00003) \cdot 10^{-17}$ | 1   | 0,239006                                  | $(1,03632 \pm \pm 0,00006) \cdot 10^{-5}$   | $(8,3590 \pm \pm 0,0005) \cdot 10^{-2}$   |
| <i>кал/моль</i>        | $(6,94649 \pm \pm 0,00013) \cdot 10^{-17}$ | 4,184                                     | 1   | $(4,3360 \pm \pm 0,00025) \cdot 10^{-5}$    | $0,34974 \pm \pm 0,00002$                 |
| <i>эв/молекула</i>     | $(1,60206 \pm \pm 0,00003) \cdot 10^{-12}$ | $96\,495 \pm 6$                           | $23\,063 \pm 1$                           | 1   | $8066,03 \pm 0,14$                        |
| <i>см<sup>-1</sup></i> | $(1,98618 \pm \pm 0,00007) \cdot 10^{-16}$ | $11,9631 \pm 0,0008$                      | $2,85926 \pm 0,0002$                      | $(1,239766 \pm \pm 0,000022) \cdot 10^{-4}$ | 1   |

**3. Соотношения между единицами объема и давления.** При термодинамических расчетах существенное значение имеет также определение единиц объема и давления и знание соотношений между этими единицами.

Наиболее употребительные единицы объема — литр и кубический сантиметр. Литр определяется как объем, занимаемый 1 кг дистиллированной воды при 4° С. В настоящем Справочнике принято следующее соотношение между литром и кубическим сантиметром, рекомендованное в работах [3501, 3503, 117]:

$$1 \text{ л} = 1000,028 \pm 0,004 \text{ см}^3.$$

В настоящем Справочнике значения термодинамических функций идеальных газов приведены к стандартному давлению, т. е. к давлению в одну нормальную физическую атмосферу. Эта величина определяется [326] как давление воздуха, уравнивающее ртутный столб высотой в 76 см при 0° С<sup>1</sup> и при нормальном ускорении силы тяжести  $g = 980,665 \text{ см/сек}^2$ .

Соотношение между основными единицами давления — нормальной физической атмосферой (*атм*) и *дин/см<sup>2</sup>* — определено [326] следующим образом:

$$1 \text{ атм} = 1\,013\,250 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}.$$

В технике полное давление измеряется в абсолютных технических атмосферах (*ата*). Техническая атмосфера есть давление силы в 1 кг на площадь в 1 см<sup>2</sup>. Соотношение между физической и технической атмосферой, согласно [3501], определяется следующими равенствами:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм Hg} = 1,0332275 \text{ ата}, \quad 1 \text{ ата} = 735,5592 \text{ мм Hg} = 0,9678411 \text{ атм}.$$

<sup>1</sup> При этом плотность ртути принимается равной 13,5951 г/см<sup>3</sup>.

## ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ГЛАВНЫХ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ МОЛЕКУЛ

---

Энергия вращательного движения молекулы определяется ее главными моментами инерции. Момент инерции  $I$  системы  $n$  материальных точек относительно некоторой оси определяется следующим образом:

$$I = \sum_{i=1}^n m_i \cdot r_i^2, \quad (\text{ПЗ.1})$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -й материальной точки и  $r_i$  — расстояние этой точки до оси (см. любой курс теоретической механики, например [318]).

Моменты инерции относительно трех взаимно-перпендикулярных главных осей инерции называются главными моментами инерции. Главные оси инерции проходят через центр инерции (тяжести) молекулы в направлениях, определяющихся равенством нулю так называемых центробежных моментов инерции:

$$\sum_{i=1}^n m_i y_i z_i = 0; \quad \sum_{i=1}^n m_i z_i x_i = 0; \quad \sum_{i=1}^n m_i x_i y_i = 0, \quad (\text{ПЗ.2})$$

где  $x_i, y_i, z_i$  — координаты  $i$ -го атома. Координаты центра инерции  $x_c, y_c, z_c$  системы  $n$  материальных точек определяются формулами:

$$x_c = \frac{\sum_{i=1}^n m_i x_i}{M}; \quad y_c = \frac{\sum_{i=1}^n m_i y_i}{M}; \quad z_c = \frac{\sum_{i=1}^n m_i z_i}{M}, \quad (\text{ПЗ.3})$$

где  $M = \sum_{i=1}^n m_i$  — масса системы (молекулы).

Соотношения (ПЗ.1) — (ПЗ.3) могут быть непосредственно использованы для вычисления главных моментов инерции молекулы с известной структурой, если определить координаты всех атомов в некоторой прямоугольной системе координат. Практически более удобный метод вычисления главных моментов инерции молекул состоит в следующем. Фиксируем некоторую прямоугольную систему координат, в которой координаты  $i$ -го атома с массой  $m_i$  равны  $x_i, y_i, z_i$ , и вычисляем величины  $A, B, C, D, E, F$ , определяемые следующими выражениями:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i=1}^n m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} \left[ \left( \sum_{i=1}^n m_i y_i \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^n m_i z_i \right)^2 \right], \\ B &= \sum_{i=1}^n m_i (x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} \left[ \left( \sum_{i=1}^n m_i x_i \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^n m_i z_i \right)^2 \right], \\ C &= \sum_{i=1}^n m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{M} \left[ \left( \sum_{i=1}^n m_i x_i \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^n m_i y_i \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.4})$$

$$\begin{aligned}
D &= \frac{1}{M} \left( \sum_{i=1}^n m_i x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n m_i y_i \right) - \sum_{i=1}^n m_i x_i y_i, \\
E &= \frac{1}{M} \left( \sum_{i=1}^n m_i x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n m_i z_i \right) - \sum_{i=1}^n m_i x_i z_i, \\
F &= \frac{1}{M} \left( \sum_{i=1}^n m_i y_i \right) \left( \sum_{i=1}^n m_i z_i \right) - \sum_{i=1}^n m_i y_i z_i, \\
M &= \sum_{i=1}^n m_i.
\end{aligned}$$

Тогда главные моменты инерции молекулы  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  могут быть найдены как корни кубического уравнения

$$\begin{vmatrix} A - I_A & -D & -E \\ -D & B - I_B & -F \\ -E & -F & C - I_C \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П3.5})$$

Как общее свойство корней уравнения (П3.5) имеет место следующее соотношение:

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix}. \quad (\text{П3.6})$$

Соотношение (П3.6) позволяет непосредственно определить произведение главных моментов инерции для вычисления вращательных составляющих термодинамических функций многоатомных газов [см. уравнения (II. 181) — (II. 184)]. В литературе соотношение (П3.6) известно как соотношение Хиршфельдера, который впервые вывел его в работе [2080] для вычисления термодинамических функций газов.

В случае плоских молекул величины  $E$  и  $F$  равны нулю и выражение (П3.6) для произведения главных моментов приводится к следующему виду:

$$I_A I_B I_C = (AB - D^2) C, \quad (\text{П3.7})$$

где

$$\begin{aligned}
A &= \sum_{i=1}^n m_i y_i^2 - \frac{1}{M} \left( \sum_{i=1}^n m_i y_i \right)^2, \\
B &= \sum_{i=1}^n m_i x_i^2 - \frac{1}{M} \left( \sum_{i=1}^n m_i x_i \right)^2, \\
C &= A + B, \\
D &= \sum_{i=1}^n m_i x_i y_i - \frac{1}{M} \left( \sum_{i=1}^n m_i x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n m_i y_i \right).
\end{aligned} \quad (\text{П3.8})$$

Структура многоатомных молекул обычно определяется заданием длин связей и углов между связями (структурными параметрами). Поэтому для практических расчетов более удобными являются выражения главных моментов инерции и их произведений не через координаты атомов, а через структурные параметры молекулы.

Ниже приводятся подобного рода выражения для простейших многоатомных молекул. Обозначения, принятые в формулах, поясняются рисунками. Для всех рассматриваемых типов молекул указывается значение числа симметрии  $\sigma$ .

В молекулах углеводородов и их галоидозамещенных углы между связями равны тетраэдрическому углу  $\theta = 109^{\circ}28'$  или близки к нему. Для таких молекул выражения для моментов инерции через структурные параметры могут быть упрощены, поскольку

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{2\sqrt{2}}{3}, & \sin \frac{\theta}{2} &= \frac{\sqrt{6}}{3}, \\ \cos \theta &= -\frac{1}{3}, & \cos \frac{\theta}{2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.9})$$

### Молекулы типа $X_2$ ( $\sigma = 2$ )

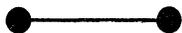


Рис. 22. ● — атом X

$$I = \frac{1}{2} m_X \cdot r_{XX}^2. \quad (\text{ПЗ.10})$$

### Молекулы типа $XY$ ( $\sigma = 1$ )



Рис. 23. ● — атом X,  
○ — атом Y

$$I = \frac{m_X \cdot m_Y}{m_X + m_Y} \cdot r_{XY}^2. \quad (\text{ПЗ.11})$$

### Молекулы типа $X_3$ , линейные симметричные ( $\sigma = 2$ )



Рис. 24. ● — атом X

$$I = 2m_X \cdot r_{XX}^2, \quad (\text{ПЗ.12})$$

### Молекулы типа $X_3$ , нелинейные симметричные ( $\sigma = 2$ )

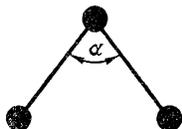


Рис. 25. ● — атом X

$$\begin{aligned} I_A &= \frac{1}{3} m_X \cdot r_{XX}^2 \cdot \cos^2 \alpha, \\ I_B &= 2m_X \cdot r_{XX}^2 \cdot \sin^2 \alpha, \\ I_C &= I_A + I_B. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.13})$$

### Молекулы типа $XY_2$ , линейные симметричные ( $\sigma = 2$ )



Рис. 26. ● — атом X,  
○ — атом Y

$$I = 2m_Y \cdot r_{XY}^2. \quad (\text{ПЗ.14})$$

### Молекулы типа $XY_2$ , нелинейные симметричные ( $\sigma = 2$ )

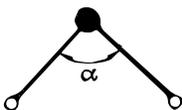
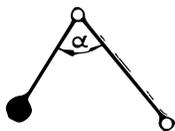


Рис. 27. ● — атом X,  
○ — атом Y

$$\begin{aligned} I_A &= \frac{2m_Y \cdot m_X}{2m_Y + m_X} \cdot r_{XY}^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2}, \\ I_B &= 2m_Y \cdot r_{XY}^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \\ I_C &= I_A + I_B. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.15})$$

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{2m_X \cdot m_Y^2}{(2m_Y + m_X)^2} \cdot [m_X + m_Y(1 - \cos\alpha)] \cdot \sin^2\alpha \cdot r_{XY}^6. \quad (\text{ПЗ.16})$$

Молекулы типа  $\text{XY}_2$ , нелинейные несимметричные ( $\sigma = 1$ )



$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{m_X \cdot m_Y^2}{M^2} \cdot r_{XY}^2 \cdot r_{YY}^2 \cdot \sin^2\alpha \cdot [m_Y(m_X + m_Y) \cdot r_{YY}^2 + 2m_Y \cdot m_X \cdot r_{XY}^2 - 2m_X \cdot m_Y \cdot r_{XY} \cdot r_{YY} \cdot \cos\alpha]. \quad (\text{ПЗ.17})$$

Рис. 28. ● — атом X,  
○ — атом Y

Молекулы типа  $\text{XY}'$ , линейные ( $\sigma = 1$ )



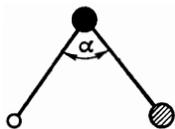
$$r_{XY} = r_{XY'} = r.$$

Рис. 29. ● — атом X, ● —  
атом Y, ○ — атом Y'

$$I = \left[ \frac{m_{Y'}(m_X + 2m_Y)^2}{(m_X + m_Y + m_{Y'})^2} + \frac{m_X(m_{Y'} - m_Y)^2}{(m_X + m_Y + m_{Y'})^2} + \frac{m_Y(m_X + 2m_{Y'})^2}{(m_X + m_Y + m_{Y'})^2} \right] \cdot r^2, \quad (\text{ПЗ.18})$$

Молекулы типа  $\text{XY}'$ , нелинейные ( $\sigma = 1$ )

$$r_{XY} = r_{XY'} = r,$$



$$I_A = m_X \cdot y_1^2 + m_Y \cdot y_2^2 + m_{Y'} \cdot y_3^2,$$

$$I_B = m_X \cdot x_1^2 + m_Y \cdot x_2^2 + m_{Y'} \cdot x_3^2, \quad (\text{ПЗ.19})$$

$$I_C = I_A + I_B,$$

Рис. 30. ● — атом X, ● —  
атом Y, ○ — атом Y'

$$x_1 = u_1 \cdot \cos\beta + v_1 \cdot \sin\beta, \quad y_1 = -u_1 \cdot \sin\beta + v_1 \cdot \cos\beta,$$

$$x_2 = u_2 \cdot \cos\beta + v_2 \cdot \sin\beta, \quad y_2 = -u_2 \cdot \sin\beta + v_2 \cdot \cos\beta,$$

$$x_3 = u_3 \cdot \cos\beta + v_3 \cdot \sin\beta, \quad y_3 = -u_3 \cdot \sin\beta + v_3 \cdot \cos\beta,$$

$$u_1 = \mu_Z \cdot \sin\frac{\alpha}{2}, \quad v_1 = (1 - \mu_X) \cdot r \cdot \cos\frac{\alpha}{2},$$

$$u_2 = (1 + \mu_Z) \cdot r \cdot \sin\frac{\alpha}{2}, \quad v_2 = \mu_X \cdot r \cdot \cos\frac{\alpha}{2},$$

$$u_3 = -(1 - \mu_Z) \cdot r \cdot \sin\frac{\alpha}{2}, \quad v_3 = -\mu_X \cdot r \cdot \cos\frac{\alpha}{2},$$

$$\mu_X = \frac{m_X}{m_X + m_Y + m_{Y'}}, \quad \mu_Z = \frac{m_{Y'} - m_Y}{m_X + m_Y + m_{Y'}};$$

угол  $\beta$  определяется решением следующего уравнения:

$$\text{tg}^2\beta + \left[ \frac{m_X(u_1^2 - v_1^2) + m_Y(u_2^2 - v_2^2) + m_{Y'}(u_3^2 - v_3^2)}{m_X \cdot u_1 \cdot v_1 + m_Y \cdot u_2 \cdot v_2 + m_{Y'} \cdot u_3 \cdot v_3} \right] \text{tg}\beta - 1 = 0;$$

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = m_X \cdot m_Y [m_X + m_Y(1 - \cos\alpha)] \cdot \mu_1(1 - \mu_2 \cdot \mu_X) \cdot r^6 \cdot \sin^2\alpha, \quad (\text{ПЗ.20})$$

где

$$\mu_1 = \frac{m_Y + m_Z}{2M}, \quad \mu_2 = \frac{m_X + 2m_Y}{M}, \quad \mu_X = \frac{m_X}{M}.$$

**Молекулы типа XYZ, линейные ( $\sigma = 1$ )**

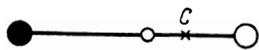


Рис. 31. ● — атом X, ○ — атом Y,  
○ — атом Z

$$I = \frac{1}{M^2} [m_X (m_Y \cdot r_{XY} + m_Z \cdot r_{XZ})^2 + m_Y (m_Z \cdot r_{YZ} - m_X \cdot r_{XY})^2 + m_Z (m_X \cdot r_{XZ} + m_Y \cdot r_{YZ})^2]. \quad (\text{П3.21})$$

**Молекулы типа XYZ, нелинейные ( $\sigma = 1$ )**

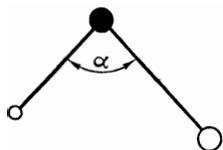


Рис. 32. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{m_X \cdot m_Y \cdot m_Z}{M^2} \cdot r_{XY}^2 \cdot r_{XZ}^2 \sin^2 \alpha [m_Z (m_X + m_Y) \cdot r_{XZ}^2 + m_Y (m_X + m_Z) \cdot r_{XY}^2 - 2m_Y \cdot m_Z \cdot r_{XY} \cdot r_{XZ} \cdot \cos \alpha]. \quad (\text{П3.22})$$

**Молекулы типа X<sub>4</sub>, тетраэдрические ( $\sigma = 12$ )**

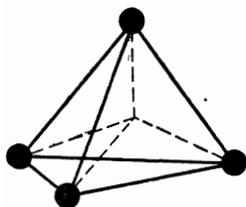


Рис. 33. ● — атом X

$$I_A = I_B = I_C = m_X \cdot r_{XX}^2. \quad (\text{П3.23})$$

**Молекулы типа X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, линейные симметричные ( $\sigma = 2$ )**



Рис. 34. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I = \frac{1}{2} m_X \cdot r_{XX}^2 + 2m_Y \left( r_{XY} + \frac{1}{2} r_{XX} \right)^2. \quad (\text{П3.24})$$

**Молекулы типа X<sub>2</sub>YZ, линейные несимметричные ( $\sigma = 1$ )**



Рис. 35. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I = \frac{1}{M^2} [m_X \cdot m_Z^2 (r_{XX}^2 + 2r_{XZ} \cdot r_{XX} + 2r_{XZ}^2) + 2m_X^3 \cdot r_{XX}^2 + m_X^2 \cdot m_Z (4r_{XZ}^2 + 3r_{XX}^2 + 4r_{XZ} \cdot r_{XX}) + m_X \cdot m_Y^2 (r_{XX}^2 + 2r_{XX} \cdot r_{XY} + 2r_{XY}^2) + m_X^2 \cdot m_Y (4r_{XY}^2 + 3r_{XX}^2 + 4r_{XX} \cdot r_{XY}) - m_X \cdot m_Y \cdot m_Z (2r_{XZ} \cdot r_{XX} + 2r_{XX} \cdot r_{XY} + 4r_{XZ} \cdot r_{XY}) + (m_Z \cdot m_Y^2 + 4m_X \cdot m_Y \cdot m_Z + m_Y \cdot m_Z^2) (r_{XZ} + r_{XX} + r_{XY})^2]. \quad (\text{П3.25})$$

Молекулы типа  $X_2Y_2$ , неплоские ( $\sigma = 2$ )

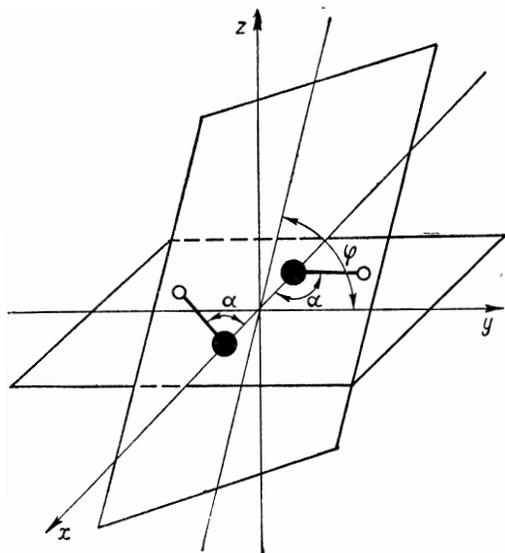


Рис. 36. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = (AB - D^2) \cdot C, \quad (\text{П3.26})$$

где

$$A = 2m_Y (c^2 + d^2) - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot d)^2, \\ B = 2m_Y (b^2 + d^2) + 2m_X a^2 - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot d)^2, \quad (\text{П3.27})$$

$$C = 2m_Y (b^2 + c^2) + 2m_X \cdot a^2,$$

$$D = 2m_Y b \cdot c;$$

$$a = \frac{1}{2} r_{XX},$$

$$b = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XY} \cdot \cos \alpha,$$

$$c = r_{XY} \cdot \sin \alpha \cdot \sin \frac{\varphi}{2},$$

$$d = r_{XY} \cdot \sin \alpha \cdot \cos \frac{\varphi}{2}.$$

Молекулы типа  $XY_3$ , плоские симметричные ( $\sigma = 6$ )

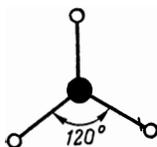


Рис. 37. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{27}{4} m_Y^3 \cdot r_{XY}^6. \quad (\text{П3.28})$$

Молекулы типа  $XY_3$ , пирамидальные ( $\sigma = 3$ )

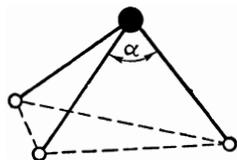


Рис. 38. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A = 3m_Y \cdot r_{XY}^2 \cdot \sin^2 \beta, \quad (\text{П3.29})$$

$$I_B = I_C = \frac{3m_Y \cdot r_{XY}^2}{2 \left(1 + \frac{2m_Y}{m_X}\right)} \left[ 2 - \left(1 - \frac{3m_Y}{m_X}\right) \cdot \sin^2 \beta \right];$$

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = 2m_Y^3 (1 - \cos \alpha)^3 \left[ 1 + \mu \frac{1 + 2\cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \right]^2 \cdot r_{XY}^6; \quad (\text{П3.30})$$

$$\mu = \frac{m_X}{m_X + 3m_Y};$$

$\beta$  — угол, образованный связью X — Y и осью симметрии.

Молекулы типа  $\text{XY}_2\text{Z}$ , пирамидальные ( $\sigma = 1$ )

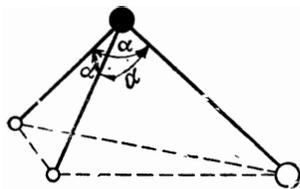


Рис. 39. ● — атом X, ○ — атом Y,  
○ — атом Z

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = ABC - BE^2, \quad (\text{П3.31})$$

$$A = 2m_Y \cdot y_1^2 + m_X \cdot z_1^2 + m_Z \cdot z_2^2 - \frac{1}{M} (m_X \cdot z_1 - m_Z \cdot z_2)^2,$$

$$B = 2m_Y \cdot x_1^2 + m_Z \cdot x_2^2 + m_X \cdot z_1^2 + m_Z \cdot z_2^2 - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot x_1 - m_Z \cdot x_2)^2 - \frac{1}{M} (m_X \cdot z_1 - m_Z \cdot z_2)^2, \quad (\text{П3.32})$$

$$C = 2m_Y \cdot x_1^2 + m_Z \cdot x_2^2 + 2m_Y \cdot y_1^2 - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot x_1 - m_Z \cdot x_2)^2,$$

$$E = m_Z \cdot x_2 \cdot z_2 - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot x_1 - m_Z \cdot x_2) (m_X \cdot z_1 - m_Z \cdot z_2);$$

$$x_1 = \frac{\sqrt{3}}{3} r_{XY} \cdot \sin \frac{\alpha}{2}, \quad x_2 = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_{XZ} \cdot \sin \frac{\alpha}{2}, \quad y_1 = r_{XY} \cdot \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$z_1 = \sqrt{r_{XY}^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \frac{2}{3} r_{XY}^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}},$$

$$z_2 = \sqrt{r_{XZ}^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \frac{2}{3} r_{XZ}^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}} - z_1.$$

Молекулы типа  $\text{XY}_4$ , тетраэдрические ( $\sigma = 12$ )

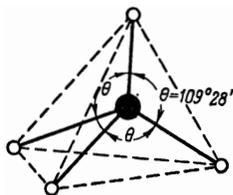


Рис. 40. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{8}{3} m_Y \cdot r_{XY}^2. \quad (\text{П3.33})$$

Молекулы типа  $\text{XY}_3\text{Z}$ , пирамидальные ( $\sigma = 3$ )

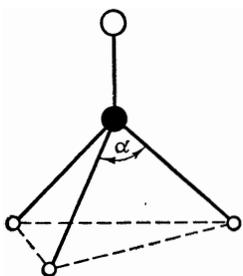


Рис. 41. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A = I_B = m_Z \cdot r_{XZ}^2 + m_Y (2 + \cos \alpha) \cdot r_{XY}^2 - \frac{1}{M} (m_Z \cdot r_{XZ} - m_Y \sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha)} \cdot r_{XY})^2, \quad (\text{ПЗ.34})$$

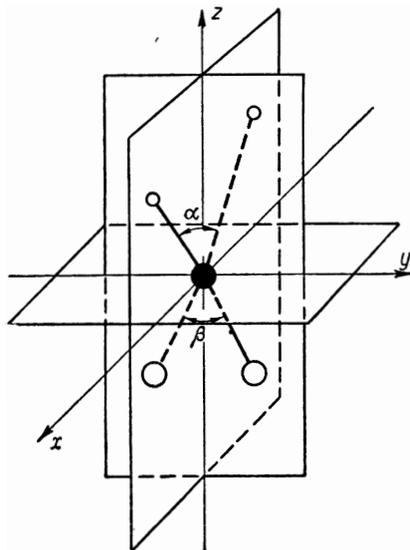
$$I_C = 2m_Y (1 - \cos \alpha) \cdot r_{XY}^2.$$

В случае  $\alpha = \theta = 109^\circ 28'$  выражения (ПЗ.34), согласно (ПЗ.9), имеют вид:

$$I_A = I_B = \frac{5}{3} m_Y \cdot r_{XY}^2 + m_Z \cdot r_{XZ}^2 - \frac{1}{M} (m_Y \cdot r_{XY} - m_Z \cdot r_{XZ})^2, \quad (\text{ПЗ.35})$$

$$I_C = \frac{8}{3} m_Y \cdot r_{XY}^2.$$

Молекулы типа  $\text{XY}_2\text{Z}_2$ , симметричные ( $\sigma = 2$ )



$$I_A = 2m_Y \cdot r_{XY}^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} + 2m_Z \cdot r_{XZ}^2 - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot r_{XY} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - 2m_Z \cdot r_{XZ} \cdot \cos \frac{\beta}{2})^2, \quad (\text{ПЗ.36})$$

$$I_B = 2m_Y \cdot r_{XY}^2 + 2m_Z \cdot r_{XZ}^2 \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} (2m_Y \cdot r_{XY} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - 2m_Z \cdot r_{XZ} \cdot \cos \frac{\beta}{2})^2,$$

$$I_C = 2m_Y \cdot r_{XY}^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} + 2m_Z \cdot r_{XZ}^2 \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2},$$

где  $\alpha = \angle Y - X - Y$ ,  $\beta = \angle Z - X - Z$ .

Рис. 42. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z

В случае, когда  $\alpha = \beta = \theta = 109^\circ 28'$ , выражения (ПЗ.36), согласно (ПЗ.9), имеют вид:

$$I_A = 2m_Y \cdot r_{XY}^2 + \frac{2}{3} m_Z \cdot r_{XZ}^2 - \frac{4}{3M} (m_Y \cdot r_{XY} - m_Z \cdot r_{XZ})^2, \quad (\text{ПЗ.37})$$

$$I_B = \frac{2}{3} m_Y \cdot r_{XY}^2 + 2m_Z \cdot r_{XZ}^2 - \frac{4}{3M} (m_Y \cdot r_{XY} - m_Z \cdot r_{XZ})^2,$$

$$I_C = \frac{4}{3} (m_Y \cdot r_{XY}^2 + m_Z \cdot r_{XZ}^2).$$

Молекулы типа  $XY_2ZV$  ( $\sigma = 1$ )

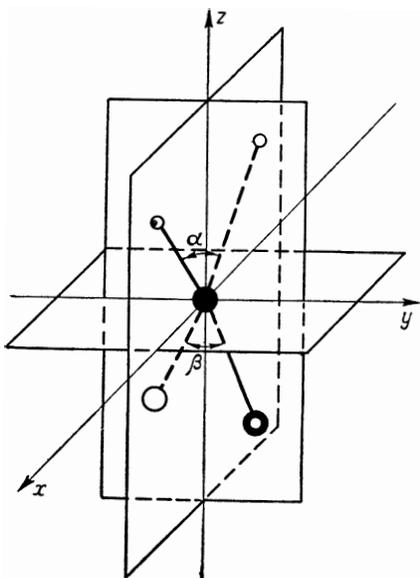


Рис. 43. ● — атом X, ○ — атом Y,  
○ — атом Z, ● — атом V

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = A (BC - F^2), \quad (\text{П3.38})$$

$$A = \left[ (my^2) - \frac{(my)^2}{M} \right] \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2} + (mx^2) \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} + (my^2) \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} \left\{ \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right]^2 \right\},$$

$$B = (mx^2) + (my^2) \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} \left\{ \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right]^2 \right\}, \quad (\text{П3.39})$$

$$C = (mx^2) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \left[ (my^2) - \frac{(my)^2}{M} \right] \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2},$$

$$F = (myz) \cdot \sin \frac{\beta}{2} \cdot \cos \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} \left\{ (my) \cdot \sin \frac{\beta}{2} \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right] \right\},$$

$$(mx^2) = 2m_V \cdot r_{XV}^2,$$

$$(my^2) = m_Z \cdot r_{XZ}^2 + m_V \cdot r_{XV}^2,$$

$$(my) = m_V \cdot r_{XV} - m_Z \cdot r_{XZ},$$

$$(mz_1) = 2m_V \cdot r_{XV},$$

$$(mz_2) = m_Z \cdot r_{XZ} + m_V \cdot r_{XV},$$

$$(myz) = m_Z \cdot r_{XZ}^2 - m_V \cdot r_{XV}^2,$$

$$\alpha = \angle Y - X - Y, \quad \beta = \angle Z - X - V.$$

Молекулы типа XYZVW ( $\sigma = 1$ )

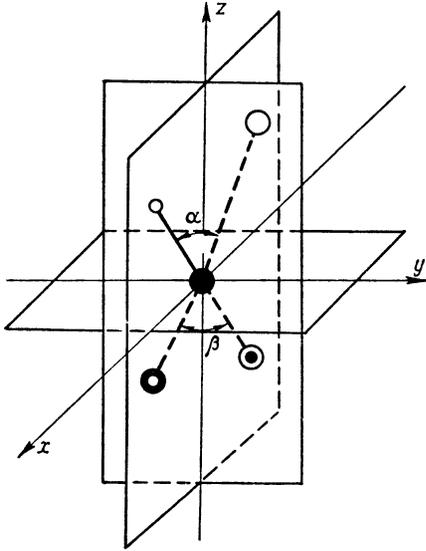


Рис. 44. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z, ● — атом V, ⊙ — атом W

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = ABC - 2DEF - BE^2 - CD^2 - AF^2, \quad (\text{ПЗ.40})$$

$$A = \left[ (my^2) - \frac{(my^2)}{M} \right] \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2} + (mx^2) \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} + (my^2) \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} \left\{ \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right]^2 \right\},$$

$$B = \left[ (mx^2) - \frac{(mx^2)}{M} \right] \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} + (mx^2) \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} + (my^2) \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} \left\{ \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right]^2 \right\},$$

$$C = \left[ (mx^2) - \frac{(mx^2)}{M} \right] \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \left[ (my^2) - \frac{(my^2)}{M} \right] \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2}, \quad (\text{ПЗ.41})$$

$$D = -\frac{1}{M} (mx) (my) \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \sin \frac{\beta}{2},$$

$$E = (mxz) \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{M} \left\{ (mx) \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right] \right\},$$

$$F = (myz) \cdot \sin \frac{\beta}{2} \cdot \cos \frac{\beta}{2} - \frac{1}{M} \left\{ (my) \cdot \sin \frac{\beta}{2} \left[ (mz_1) \cdot \cos \frac{\alpha}{2} - (mz_2) \cdot \cos \frac{\beta}{2} \right] \right\},$$

$$(mx^2) = m_Y \cdot r_{XY}^2 + m_Z \cdot r_{XZ}^2, \quad (mx) = m_Y \cdot r_{XY} - m_Z \cdot r_{XZ},$$

$$(my^2) = m_V \cdot r_{XV}^2 + m_W \cdot r_{XW}^2, \quad (my) = m_W \cdot r_{XW} - m_V \cdot r_{XV},$$

$$(mz_1) = m_Y \cdot r_{XY} + m_Z \cdot r_{XZ}, \quad (mxz) = m_Y \cdot r_{XY}^2 - m_Z \cdot r_{XZ}^2,$$

$$(mz_2) = m_V \cdot r_{XV} + m_W \cdot r_{XW}, \quad (myz) = m_V \cdot r_{XV}^2 - m_W \cdot r_{XW}^2,$$

$$\alpha = \angle Y - X - Z, \quad \beta = \angle V - X - W.$$

В случае, когда  $\alpha = \beta = \theta = 109^\circ 28'$ , выражения (ПЗ.41), согласно (ПЗ.9), имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 A &= (my^2) + \frac{1}{3} (mx^2) - \frac{2}{3M} (my)^2 - \frac{1}{M} [(mz_1) - (mz_2)]^2, \\
 B &= (mx^2) + \frac{1}{3} (my^2) - \frac{2}{3M} (mx)^2 - \frac{1}{3M} [(mz_1) - (mz_2)]^2, \\
 C &= \frac{2}{3} \left\{ (mx^2) + (my^2) - \frac{1}{M} [(mx)^2 + (my)^2] \right\}, \\
 D &= -\frac{2}{3M} (mx) (my), \\
 E &= \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ (mxz) - \frac{(mx)}{M} [(mz_1) - (mz_2)] \right\}, \\
 F &= \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ (myz) - \frac{(my)}{M} [(mz_1) - (mz_2)] \right\},
 \end{aligned} \tag{ПЗ.42}$$

**Молекулы типа  $X_2Y_3$ , угловые ( $\sigma = 2$ )**

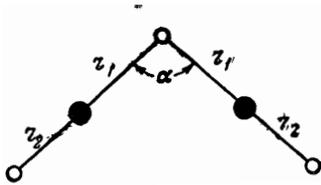


Рис. 45. ● — атом X, ○ — атом Y ( $r_1 > r_2$ )

$$\begin{aligned}
 I_A &= 2m_X \left( r_{XY} \sin \frac{\alpha}{2} \right)^2 + 2m_Y \left[ (r'_{XY} + r''_{XY}) \sin \frac{\alpha}{2} \right]^2, \\
 I_B &= m_Y x^2 + 2m_X \left( x - r_{XY} \cos \frac{\alpha}{2} \right)^2 + \\
 &\quad + 2m_Y \left[ (r'_{XY} + r''_{XY}) \cos \frac{\alpha}{2} - x \right]^2, \\
 I_C &= I_A + I_B,
 \end{aligned} \tag{ПЗ.43}$$

$$x = \frac{2m_X (r'_{XY} + r''_{XY}) + 2m_X r_{XY}}{3m_Y + 2m_X} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}.$$

**Молекулы типа  $XY_5$ , бипирамидальные ( $\sigma = 6$ )**

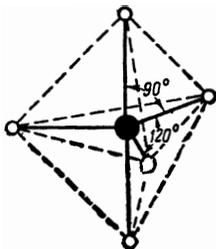


Рис. 46. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{147}{4} m_Y^3 \cdot r_{XY}^6. \tag{ПЗ.44}$$

Молекулы типа  $\text{XY}_3\text{Z}_2$ , бипирамидальные ( $\sigma = 6$ )

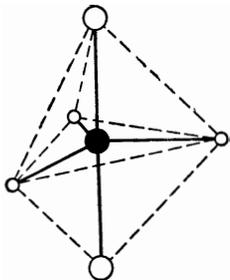


Рис. 47. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A = I_B = 2m_Z \cdot r_{XZ}^2 + \frac{3}{2} m_Y \cdot r_{XY}^2,$$

$$I_C = 3m_Y \cdot r_{XY}^2. \quad (\text{ПЗ.45})$$

Молекулы типа  $\text{X}_2\text{Y}_4$ , плоские симметричные ( $\sigma = 4$ )

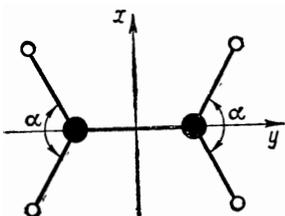


Рис. 48. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A = 4m_Y \cdot r_{XY}^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2},$$

$$I_B = 4m_Y \left( \frac{1}{2} r_{XX} + r_{XY} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} m_X \cdot r_{XX}^2, \quad (\text{ПЗ.46})$$

$$I_C = I_A + I_B,$$

$$\alpha = \angle Y - X - Y.$$

Молекулы типа  $\text{X}_2\text{Y}_3\text{Z}$ , плоские ( $\sigma = 1$ )

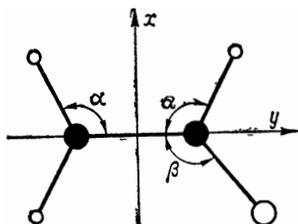


Рис. 49. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = (AB - D^2) \cdot C, \quad (\text{ПЗ.47})$$

$$A = 3m_Y \cdot y_1^2 + 2m_X \cdot y_2^2 + m_Z \cdot y_3^2 - \frac{1}{M} (m_Y \cdot y_1 - m_Z y_3)^2,$$

$$B = 3m_Y \cdot x_1^2 + 2m_X \cdot x_2^2 + m_Z \cdot x_3^2 - \frac{1}{M} (m_Z x_3 - m_Y \cdot x_1)^2,$$

$$C = A + B, \quad (\text{ПЗ.48})$$

$$D = m_Y \cdot x_1 \cdot y_1 - m_Z x_3 y_3 - \frac{1}{M} (m_Y y_1 - m_Z \cdot y_3) (m_Z \cdot x_3 - m_Y \cdot x_1),$$

$$x_1 = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XY} \cdot \cos \alpha, \quad x_2 = \frac{1}{2} r_{XX}, \quad x_3 = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XZ} \cdot \cos \beta$$

$$y_1 = r_{XY} \cdot \sin \alpha, \quad y_2 = 0, \quad y_3 = r_{XZ} \sin \beta, \quad \alpha = \angle X - X - Y, \quad \beta = \angle X - X - Z.$$

Молекулы типа  $X_2Y_2Z_2$ , плоские ( $\sigma = 2$ )

а) *Транс-форма*

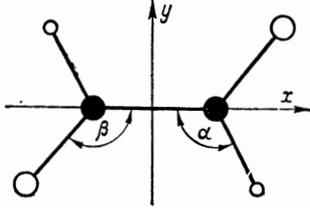


Рис. 50. ● — атом X,  
○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = (AB - D^2) C, \quad (\text{ПЗ.49})$$

$$A = 2(m_Y \cdot y_1^2 + m_Z \cdot y_2^2),$$

$$B = 2(m_X \cdot x_1^2 + m_Y \cdot x_2^2 + m_Z \cdot x_3^2), \quad (\text{ПЗ.50})$$

$$C = A + B,$$

$$D = 2(m_Z \cdot x_3 y_2 - m_Y \cdot x_2 \cdot y_1),$$

б) *Несимм.-форма*

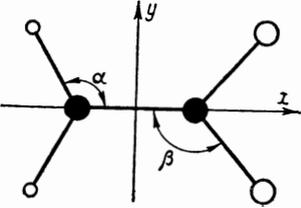


Рис. 51. ● — атом X,  
○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = ABC, \quad (\text{ПЗ.51})$$

$$A = 2(m_Y \cdot y_1^2 + m_Z \cdot y_2^2),$$

$$B = 2(m_X \cdot x_1^2 + m_Y \cdot x_2^2 + m_Z \cdot x_3^2) - \quad (\text{ПЗ.52})$$

$$- \frac{4}{M} (m_Z x_3 - m_Y \cdot x_2)^2,$$

$$C = A + B.$$

в) *Цис-форма*

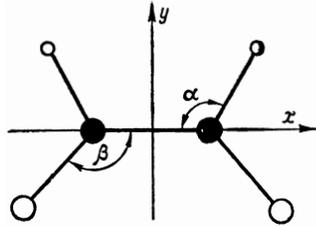


Рис. 52. ● — атом X,  
○ — атом Y, ○ — атом Z

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = ABC, \quad (\text{ПЗ.53})$$

$$A = 2(m_Y \cdot y_1^2 + m_Z \cdot y_2^2) - \frac{4}{M} (m_Y \cdot y_1 - m_Z \cdot y_2)^2,$$

$$B = 2(m_X \cdot x_1^2 + m_Y \cdot x_2^2 + m_Z \cdot x_3^2), \quad (\text{ПЗ.54})$$

$$C = A + B.$$

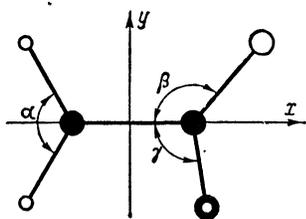
В формулах (ПЗ.50), (ПЗ.52) и (ПЗ.54) приняты следующие обозначения:

$$x_1 = \frac{1}{2} r_{XX}, \quad x_2 = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XY} \cdot \cos \alpha, \quad x_3 = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XZ} \cdot \cos \beta,$$

$$y_1 = r_{XY} \cdot \sin \alpha, \quad y_2 = r_{XZ} \cdot \sin \beta,$$

$$\alpha = \angle Y - X - X, \quad \beta = \angle Z - X - X.$$

Молекулы типа  $X_2Y_2ZV$ , плоские ( $\sigma = 1$ )



$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = (AB - D^2) \cdot C, \quad (\text{П3.55})$$

Рис. 53. ● — атом X, ○ — атом Y, ○ — атом Z, ○ — атом V

$$\begin{aligned} A &= 2m_Y \cdot y_2^2 + m_Z \cdot y_3^2 + m_V \cdot y_4^2 - \frac{1}{M} (m_Z y_3 - m_V y_4)^2, \\ B &= 2m_Y x_2^2 + 2m_X x_1^2 + m_Z x_3^2 + m_V x_4^2 - \frac{1}{M} (m_Z x_3 + m_V x_4 - 2m_Y x_2)^2, \\ C &= A + B, \end{aligned} \quad (\text{П3.56})$$

$$D = m_Z \cdot x_3 \cdot y_3 - m_V \cdot x_4 \cdot y_4 - \frac{1}{M} (m_Z x_3 + m_V x_4 - 2m_Y x_2) (m_Z y_3 - m_V y_4),$$

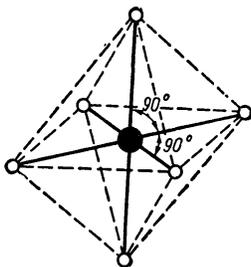
$$x_1 = \frac{1}{2} r_{XX}, \quad x_2 = \frac{1}{2} r_{XX} + r_{XY} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}, \quad x_3 = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XZ} \cdot \cos \beta,$$

$$x_4 = \frac{1}{2} r_{XX} - r_{XV} \cdot \cos \gamma,$$

$$y_2 = r_{XY} \cdot \sin \frac{\alpha}{2}, \quad y_3 = r_{XZ} \cdot \sin \beta, \quad y_4 = r_{XV} \cdot \sin \gamma.$$

$$\alpha = \angle Y - X - Y, \quad \beta = \angle X - X - Z, \quad \gamma = \angle X - X - V.$$

Молекулы типа  $XY_6$ , октаэдрические симметричные ( $\sigma = 24$ )



$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = 64m_Y^3 \cdot r_{XY}^6. \quad (\text{П3.57})$$

Рис. 54. ● — атом X, ○ — атом Y

Молекулы типа  $X_4Y_6$ , тетраэдрические ( $\sigma = 12$ )

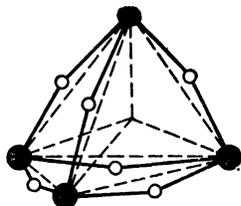


Рис. 55. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A = I_B = I_C = \frac{8}{3} m_X \cdot r_1^2 + 4m_Y \cdot r_2^2, \quad (\text{П3.58})$$

где

$$r_1 = 0,61237 \cdot r_{XX},$$

$$r_2 = r_{XY} \cdot \cos \frac{\angle X - Y - X}{2} + 0,35355 \cdot r_{XX}.$$

Молекулы типа  $X_4Y_8$ , тетраэдрические ( $\sigma = 2$ )

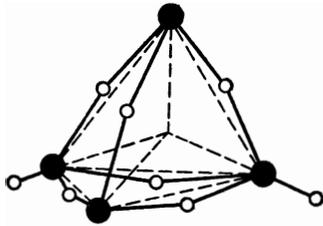


Рис. 56. ● — атом X, ○ — атом Y где

$$I_A = \frac{8}{3} m_X \cdot r_X^2 + 4m_Y^2 + \frac{2}{3} m_Y r_{Y'}^2 - \frac{4m_Y^2}{3M} r_{Y'}^2,$$

$$I_B = \frac{8}{3} m_X \cdot r_X^2 + 4m_Y \cdot r_Y^2 + 2m_Y r_{Y'}^2 - \frac{4m_Y^2}{3M} r_{Y'}^2, \quad (\text{ПЗ.59})$$

$$I_C = \frac{8}{3} m_X \cdot r_X^2 + 4m_Y \cdot r_Y^2 + \frac{4}{3} m_Y r_{Y'}^2,$$

$$r_X = 0,61237 \cdot r_{XX},$$

$$r_Y = r_{XY} \cdot \cos \frac{\angle X-Y-X}{2} + 0,35355 \cdot r_{XX},$$

$$r_{Y'} = r_X + r_{XY}.$$

$r_{XY}$  — расстояние между атомом X и внутренним атомом Y,

$r_{XY'}$  — расстояние между атомом X и внешним атомом Y,

Молекулы типа  $X_4Y_{10}$ , тетраэдрические ( $\sigma = 12$ )

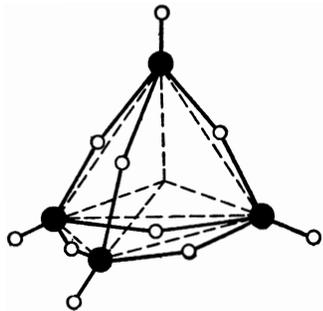


Рис. 57. ● — атом X, ○ — атом Y

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = \frac{8}{3} (m_X \cdot r_1^2 + m_Y \cdot r_3^2) + 4m_Y \cdot r_2^2, \quad (\text{ПЗ.60})$$

где

$$r_1 = 0,61237 \cdot r_{XX},$$

$$r_2 = r_{XY} \cdot \cos \frac{\angle X-Y-X}{2} + 0,35355 \cdot r_{XX},$$

$$r_3 = r_1 + r_{XY},$$

$r_{XY}$  — расстояние между атомом X и внутренним атомом Y,

$r_{XY'}$  — расстояние между атомом X и внешним атомом Y.

## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ЧАСТОТ

Каждую молекулу можно рассматривать как динамическую систему, в которой частицы (атомы) связаны между собой силами, стремящимися удержать всю систему в состоянии устойчивого равновесия. Конфигурация системы при этом определена, если заданы  $3N$  координат ( $N$  — число атомов в молекуле). При решении задачи о частотах колебаний ориентация равновесной конфигурации молекулы в пространстве как целого несущественна, и поэтому колебательное состояние системы можно определить, задав  $n = 3N - 6$  независимых колебательных координат  $q_i^1$ . Такими координатами могут быть расстояния между атомами и углы между связями.

Пусть потенциальная энергия системы описывается функцией  $V$ , зависящей только от взаимного расположения частиц в системе, т. е.

$$V = V(q_1, q_2, \dots, q_n). \quad (\text{П4.1})$$

Рассмотрим колебания, которые возникают при малых смещениях системы из положения устойчивого равновесия (индекс нуль относится к равновесным значениям параметров системы). Пусть

$$q_i = q_{i0} + \eta_i, \quad (\text{П4.2})$$

где  $\eta_i$  — малое изменение колебательной координаты  $i$ -го атома. Если разложить функцию  $V$  в ряд Тейлора около положения равновесия и пренебречь членами порядка выше второго, то будем иметь

$$V(q_1, q_2, \dots, q_n) = V(q_{01}, q_{02}, \dots, q_{0n}) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \eta_i \eta_j. \quad (\text{П4.3})$$

Принимая во внимание условие равновесия и отсчитывая потенциальную энергию от ее минимального значения в положении равновесия, получаем

$$2V = \sum_{i,j=1}^n \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \eta_i \eta_j = \sum_{i,j=1}^n k_{ij} \eta_i \eta_j, \quad (\text{П4.4})$$

где  $k_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 = k_{ji}$ . Для кинетической энергии системы (считая  $q_{i0} \equiv 0$ ) имеем (см., например, [161])

$$2T = \sum_{i,j=1}^n m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \sum_{i,j=1}^n m_{ij} \dot{\eta}_i \dot{\eta}_j, \quad (\text{П4.5})$$

где  $m_{ij} = m_{ji}$ <sup>2</sup>. Величины  $\eta_i$  могут быть выбраны в качестве новых колебательных координат (так называемые *естественные координаты*), и выражения (П4.4) и (П4.5) тогда дают потенциальную и кинетическую энергии в естественных координатах.

<sup>1</sup> Для линейной молекулы, обладающей пятью поступательными и вращательными степенями свободы, следует задать  $n = 3N - 5$  координат.

<sup>2</sup> Коэффициенты  $m_{ij}$  зависят от масс атомов и равновесных структурных параметров молекулы.

Составляя для каждой степени свободы динамической системы уравнение движения в естественных координатах, получим систему  $n$  линейных дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\sum_{j=1}^n (m_{ij}\ddot{\eta}_j + k_{ij}\eta_j) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{П4.6})$$

Ищем решение системы в виде

$$\eta_j = \eta_{j0} \cos(2\pi\omega t + \varphi), \quad (\text{П4.7})$$

где  $\omega$  — частота,  $\eta_{j0}$  — амплитуда и  $\varphi$  — начальная фаза колебания.

Подставляя в систему (П4.6) ее решение (П4.7), получаем систему линейных однородных алгебраических уравнений

$$\sum_{j=1}^n (k_{ij} - m_{ij}\lambda) \eta_{j0} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (\text{П4.8})$$

где

$$\lambda = 4\pi^2\omega^2. \quad (\text{П4.9})$$

Условием того, что система (П4.8) будет иметь ненулевое решение, является равенство нулю ее определителя

$$\begin{vmatrix} k_{11} - m_{11}\lambda & k_{12} - m_{12}\lambda & \dots & k_{1n} - m_{1n}\lambda \\ k_{21} - m_{21}\lambda & k_{22} - m_{22}\lambda & \dots & k_{2n} - m_{2n}\lambda \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} - m_{n1}\lambda & k_{n2} - m_{n2}\lambda & \dots & k_{nn} - m_{nn}\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П4.10})$$

Уравнение (П4.10) называется *вековым* и имеет  $n$  корней, которые определяют те частоты, при которых решение (П4.7) удовлетворяет уравнениям (П4.6). Таким образом, задача определения частот колебаний динамической системы сводится к решению векового уравнения (П4.10). Но полученное в таком виде вековое уравнение чрезвычайно неудобно для решения, так как неизвестные  $\lambda$  входят во все члены определителя (П4.10).

В общем случае можно показать (см., например, [77]), что кинетическую и потенциальную энергии системы можно представить в форме

$$2T = \sum_{j=1}^n \dot{Q}_j^2, \quad 2V = \sum_{j=1}^n \lambda_j Q_j^2, \quad (\text{П4.11})$$

где величины  $\lambda_j$  — корни уравнения (П4.10). Координаты, в которых кинетическая и потенциальная энергии имеют вид (П4.11), называются *нормальными*. В нормальных координатах уравнения движения системы запишутся в виде

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{П4.12})$$

Колебание, описываемое уравнением (П4.12), называется *нормальным колебанием*. Из уравнения (П4.12) следует, что каждая нормальная координата  $Q_i$  соответствует  $i$ -му независимому колебанию системы. Из условия устойчивого равновесия системы следует, что ее потенциальная энергия должна быть всегда положительной, т.е. что все  $\lambda_i$  положительные. Согласно (П4.9), каждому корню уравнения (П4.10)  $\lambda_i$  соответствует частота колебания  $\omega_i$ , называемая частотой  $i$ -го нормального колебания системы. В случае нормальных колебаний вековое уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - 4\pi^2\omega^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 - 4\pi^2\omega^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n - 4\pi^2\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{П4.13})$$

и задача определения нормальных частот системы сводится к решению  $n$  независимых уравнений типа (П4.9). Нормальные колебания, соответствующие различным корням  $\lambda_i$  уравнения (П4.10), называются *невырожденными*. Колебания, соответствующие кратным корням уравнения (П4.10), называются *вырожденными*, а число совпадающих корней называется *кратностью вырождения*. При наличии вырождения не все нормальные координаты  $Q_i$  независимы.

Можно показать (см., например, [4293]), что любые координаты, описывающие систему, можно выразить посредством линейных комбинаций нормальных координат, иначе говоря, любое колебание можно рассматривать как наложение некоторого числа нормальных колебаний.

Таким образом, если имеются выражения для кинетической и потенциальной энергий в каких-либо координатах, необходимо найти такие линейные комбинации этих координат, которые позволили бы представить кинетическую и потенциальную энергии системы в виде суммы квадратов. На практике такую процедуру выполнить нетрудно, когда число атомов в молекуле сравнительно невелико. В случае большого числа атомов необходимо использовать специальные методики. Методики составления векового уравнения разработаны Вильсоном [4290, 4292, 4293] и Ельяшевичем [128, 185]. Обе методики по существу эквивалентны, хотя в деталях и отличаются друг от друга. Определитель (П4.10) легко преобразовать так, чтобы неизвестные  $\lambda$  входили только в диагональные члены<sup>1</sup>. Для этого достаточно умножить систему уравнений (П4.6) на коэффициенты  $A_{ii}$ , удовлетворяющие условию<sup>2</sup>

$$\sum_i A_{ii} m_{ij} = \delta_{ij}, \quad (\text{П4.14})$$

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера ( $\delta_{ij} = 1$ , когда  $j = i$ ;  $\delta_{ij} = 0$ , когда  $j \neq i$ ). После умножения имеем

$$\sum_j (A_{ii} m_{ij} \ddot{\eta}_j + A_{ij} k_{ij} \eta_j) = 0. \quad (\text{П4.15})$$

Производя суммирование в уравнении (П4.15) сначала по  $i$ , а затем по  $j$  и учитывая условие (П4.14), получим уравнение движения в форме, разрешенной относительно вторых производных координат по времени<sup>3</sup>:

$$\ddot{\eta}_i = - \sum_j \sum_i A_{ij} k_{ij} \eta_j = - \sum_i A_{ij} \frac{\partial V}{\partial \eta_i}. \quad (\text{П4.16})$$

Подставляя в уравнение (П4.16) решение в форме (П4.7) и учитывая (П4.9), получим

$$\sum_j \left[ \left( \sum_i A_{ij} k_{ij} \right) - \delta_{ij} \lambda \right] \eta_{j0} = 0. \quad (\text{П4.17})$$

Если ввести обозначение

$$\sum_i A_{ij} k_{ij} = D_{ij}, \quad (\text{П4.18})$$

то система уравнений (П4.17) будет иметь вид

$$\sum_j (D_{ij} - \delta_{ij} \lambda) \eta_{j0} = 0. \quad (\text{П4.19})$$

<sup>1</sup> Здесь и далее применяется терминология и способ изложения, данные Ельяшевичем [128, 185]. Более строгое изложение этого вопроса дано Маянцем [294а].

<sup>2</sup> По существу  $A_{ii}$  есть элементы матрицы обратной матрице кинетической энергии (см. [408] или [4293]).

<sup>3</sup> Татевским [408] была показана справедливость уравнения (П4.16) для произвольной системы координат

Условием существования ненулевого решения системы (П4.19) является равенство нулю ее определителя, т. е.

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \lambda & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \lambda & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П4.20})$$

Так как в определителе (П4.20)  $\lambda$  входит лишь в диагональные члены, то при условии малости недиагональных элементов  $D_{ij}$  диагональные элементы  $D_{ii}$  должны непосредственно давать искомые значения частот колебаний. Это важно для построения приближенного решения. Согласно (П4.18), коэффициенты  $D_{ij}$  определяются только коэффициентами  $A_{ii}$ , так как коэффициенты  $k_{ij}$  считаются в задаче расчета частот заданными<sup>1</sup>. Коэффициенты  $A_{ii}$  можно было бы в принципе найти посредством составления выражения для кинетической энергии в естественных координатах с последующим использованием условия (П4.14). Однако на практике такой процесс весьма сложен и громоздок<sup>2</sup>.

Ельяшевич показал [128, 185], что коэффициенты  $A_{ii}$  можно найти, используя непосредственно уравнение (П4.16). Из (П4.14) следует, что коэффициенты  $A_{ii}$  полностью определяются коэффициентами  $m_{ij}$  в выражении (П4.5) для кинетической энергии, т. е. зависят лишь от масс атомов и равновесных структурных параметров молекулы. Коэффициенты  $A_{ii}$  в рамках достаточно общих предположений о характере внутримолекулярных взаимодействий могут быть протабулированы при использовании для их выражения естественных координат [128].

Таким образом, чтобы получить вековое уравнение в естественных координатах, необходимо задаться в выражении для потенциальной энергии определенными коэффициентами  $k_{ij}$ , умножить их, согласно (П4.18), на соответствующие коэффициенты  $A_{ii}$  (используя таблицу кинематических коэффициентов) и из полученных коэффициентов  $D_{ij}$  составить определитель (П4.20). Для молекул, содержащих большее число атомов, порядок определителя оказывается высоким, а решение уравнения (П4.20) чрезвычайно сложным. Поэтому существенным моментом будет понижение порядка векового определителя. Это достигается введением *координат симметрии* (подробнее см. [152, 4292, 4293, 128, 77, 185]). При введении координат симметрии вековой определитель распадается на несколько определителей низших порядков. Координаты симметрии представляют собой промежуточное звено между естественными и нормальными координатами. Ельяшевичем [128, 185] были даны таблицы коэффициентов симметрии для некоторых точечных групп, которые дают возможность легко перейти от естественных координат к координатам симметрии, что существенно облегчает решение задачи.

Методика Вильсона [4290, 4292, 4293] связана с представлением векового уравнения типа (П4.20) в форме алгебраического уравнения и выражением коэффициентов при различных степенях  $\lambda$  во внутренних координатах<sup>3</sup>.

Вековое уравнение (П4.20) в матричной форме будет иметь вид

$$|FG - E\lambda| = 0, \quad (\text{П4.21})$$

где  $F$  — матрица силовых постоянных (или матрица динамических коэффициентов, по Ельяшевичу),  $E$  — единичная матрица,  $G$  — матрица, обратная матрице кинетической энергии.

<sup>1</sup> Величины  $A_{ii}$  названы Ельяшевичем коэффициентами кинематического взаимодействия, величины  $k_{ij}$  (силовые постоянные) — коэффициентами динамического взаимодействия, а величины  $D_{ij}$  — коэффициентами полного взаимодействия.

<sup>2</sup> Гатевским [408] было показано, что вычисления можно упростить, если использовать в качестве переменных импульсы.

<sup>3</sup> Здесь сохранены терминология и обозначения Вильсона [4290, 4292, 4293]. По существу внутренние координаты эквивалентны естественным координатам (см. стр. 973).

Внутренние координаты  $S_t$  связаны с декартовыми  $\xi_i$  линейным преобразованием

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \xi_i, \quad t = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{П4.22})$$

Можно показать, что элементы матрицы  $G$  даются выражением

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i}, \quad t, t' = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{П4.23})$$

Если представить вековое уравнение (П4.21) в форме алгебраического уравнения относительно  $\lambda$ , то, как показано Вильсоном [4290, 4292, 4293], формула для  $s$ -го члена уравнения будет иметь вид

$$n_s = (-1)^s \lambda^{3N-6-s} \sum G^{(s)} F^{(s)}, \quad (\text{П4.24})$$

где  $G^{(s)}$  — любой минор порядка  $s$  определителя  $|G|$ ,  $F^{(s)}$  — аналогичный минор определителя  $|F|$ . Сумма берется по всем возможным таким минорам порядка  $s$ <sup>1</sup>.

Таким образом, для составления векового уравнения в раскрытом виде необходимо найти все коэффициенты  $B_{ti}$  перехода от декартовых координат к внутренним (построить матрицу преобразования  $B$ ), затем, согласно (П4.23), найти элементы матрицы  $G$  и по (П4.24) вычислить произведения соответствующих миноров определителей  $|G|$  и  $|F|$ . Следует отметить, что число необходимых миноров очень быстро растет с увеличением  $N$ . Вильсоном [4290] в формуле (П4.24) были сделаны дальнейшие упрощения для тех случаев, когда молекула содержит атомы с одинаковыми массами. Решение уравнения в случае симметричных молекул может быть упрощено введением координат симметрии. В этом случае уравнение для  $\lambda$  распадается на несколько уравнений низших порядков. Раскрытая форма векового уравнения удобна тем, что к ней легко применить приближенные методы решения. Один из них — метод отделения высоких частот [4290, 4292, 4293]. Этот метод основан на том эмпирическом факте, что некоторые колебательные частоты в действительности определяются лишь небольшим числом силовых постоянных и очень слабо зависят от остальных (существование характеристических частот, большое различие в величинах частот одной молекулы и т. п.). В этом случае уравнение можно решить отдельно для высоких и низких частот. При решении для низких частот уравнение следует разделить на произведение из всех входящих в него больших силовых постоянных при условии, что большие силовые постоянные стремятся к бесконечности. Тогда члены, в знаменатель которых входит большая силовая постоянная, пропадут, и порядок уравнения, соответствующего низким частотам, понизится (на число больших силовых постоянных). Соответствующее уравнение для высоких частот можно получить, если положить все малые силовые постоянные равными нулю. В этом случае степень уравнения также понизится.

Для решения вековых определителей разработаны приближенные методы. Обзоры этих методов даны в монографиях Вильсона, Дешиуса и Кросса [4293] и Волькенштейна, Ельшевича и Степанова [128]. Среди них — метод линейной интерполяции Джеймса и Кулиджа [2207, 2208] и итерационные методы решения уравнения типа (П4.18), разработанные Гопштейном [153] и Маянцем [294, 294а]. Волькенштейном, Ельшевичем и Степановым [128] разработана также методика быстрого приближенного расчета частот сложных молекул и составлены таблицы коэффициентов полного взаимодействия для некоторых углеводородных соединений.

При постановке задачи расчета частот колебаний считалось, что коэффициенты  $k_{ij}$  являются известными силовыми постоянными в выражении для потенциальной энергии (П4.4). В действительности же силовые постоянные определены точно лишь для небольшого числа двухатомных и простых многоатомных молекул, так что на практике более важна проблема, обратная рассмотренной, т. е. определение силовых постоянных по известным частотам или

<sup>1</sup> Заметим, что по определению коэффициент при  $\lambda^{3N-6}$  равен единице, а коэффициент при  $\lambda^0$  равен произведению определителей  $|G| \cdot |F|$ .

проблема нахождения так называемой *потенциальной функции*. Из выражения для потенциальной энергии (П4.4) следует, что в общем случае несимметричных молекул число независимых силовых постоянных равно

$$\frac{(3N - 6)(3N - 5)}{2}.$$

В случае симметричных молекул оно меньше, так как за счет симметрии появляются дополнительные соотношения между некоторыми силовыми постоянными<sup>1</sup>. Для трехатомной несимметричной молекулы число независимых силовых постоянных равно 6, а для трехатомной симметричной — четырем<sup>2</sup>. Из приведенного выше выражения видно, что в общем случае число силовых постоянных превышает число основных частот<sup>3</sup>. Поэтому при определении силовых постоянных по спектральным данным необходимо использовать дополнительные соотношения или вводить упрощающие предположения относительно значений силовых постоянных.

Дополнительные соотношения между частотами и силовыми постоянными можно получить на основании данных для изотопных модификаций молекулы, для которой требуется найти силовые постоянные. На основании предположения об идентичности внутримолекулярного поля (а следовательно, и потенциальной функции) у изотопных молекул можно считать, что их силовые постоянные одинаковы. Чаще всего упрощающие предположения сводятся к пренебрежению теми или иными постоянными, для того чтобы число определяемых постоянных не превышало числа частот исследуемой молекулы. Это так называемые приближения или различные модели поля молекулярных сил.

Одним из простейших приближений является *приближение поля центральных сил*, которое исходит из предположения о том, что силы, удерживающие молекулу в ее равновесном состоянии, действуют лишь вдоль линий, соединяющих каждую пару атомов. В этом случае, если в качестве внутренних координат выбирается полный набор изменений всех межатомных расстояний (координаты поля центральных сил), выражение для потенциальной энергии (П4.4) содержит только квадратичные члены этих координат и не содержит перекрестных<sup>4</sup>. Следует отметить, что на практике такое приближение совершенно неприменимо к линейным молекулам, а силовые постоянные, вычисленные в этом приближении, имеют смысл лишь в случае чисто ионных взаимодействий.

Другим приближением, которое больше соответствует валентным представлениям химии, является *приближение поля валентных сил*. Эта модель исходит из наличия сил, препятствующих изменению длин валентных связей и углов между этими связями (силы между связанными атомами непосредственно не рассматриваются). Таким образом, в координаты поля валентных сил наряду с изменениями расстояний входят и изменения углов. В случае простого приближения поля валентных сил перекрестные члены в выражении для потенциальной энергии не учитываются и матрица силовых постоянных является диагональной. Существование характеристических частот связей, т. е. частот, которые приблизительно сохраняют свое значение в различных молекулах и слабо зависят от других связей, дает возможность предполагать, что силовые постоянные таких связей, вычисленные в простом приближении поля валентных сил, имеют реальный смысл. Это позволяет при вычислении частот колебаний одной молекулы воспользоваться силовыми постоянными сходных связей других молекул. Однако, хотя этот метод и был с успехом применен в ряде случаев, его нельзя признать универсальным, так как весьма часто пренебрежение силовыми постоянными взаимодействия дает совершенно неверное представление о реальном внутримолекулярном поле.

Для более точного описания внутримолекулярных сил следует в потенциальную функцию ввести еще перекрестные члены взаимодействия различных координат. Потенциальную функцию с учетом всех силовых постоянных взаимодействия можно назвать обобщенной

<sup>1</sup> За счет симметрии появляются дополнительные соотношения между некоторыми внутренними координатами.

<sup>2</sup> Число независимых силовых постоянных не зависит от набора координат, выбранных для описания потенциальной функции.

<sup>3</sup> Исключая случай линейных симметричных трехатомных молекул и несколько других случаев симметричных молекул.

<sup>4</sup> Т. е. матрица силовых постоянных в приближении поля центральных сил диагональна.



$m_{\text{H}} = 1,088$  — спектроскопическая масса атома водорода,  $s_{\text{C-H}} = 1,09 \cdot 10^{-8}$  см. Во всех приведенных ниже уравнениях  $\mu_i = 1/m_i$ , где  $m_i$  — масса атома  $i$  в единицах атомного веса, частоты  $\nu_i$  выражены в  $\text{см}^{-1}$ , межатомные расстояния  $d_i$  — в см,  $\Delta d$  и  $\Delta \alpha$  — изменения соответствующих длин связей и углов. Силовые постоянные имеют размерность  $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1}$ , и тогда коэффициент  $A^1$  в приведенных ниже уравнениях равен  $16,976 \text{ дин}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . В ряде работ для упрощения расчетов силовые постоянные выражаются в  $\text{см}^{-2}$ ; в этих случаях коэффициент  $A$  равен  $1^2$ .

Всюду для наглядности приводится потенциальная функция.

**Молекулы типа XYZ, угловые несимметричные** (см. рис. 32)<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned}
 2V &= f_{d_1} (\Delta d_1)^2 + f_{d_2} (\Delta d_2)^2 + f_{\alpha} (\Delta \alpha)^2 \\
 \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2 &= A \left\{ (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} + (\mu_X + \mu_Z) f_{d_2} + B \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2} \right\}, \\
 \nu_1^2 \nu_2^2 + \nu_1^2 \nu_3^2 + \nu_2^2 \nu_3^2 &= A^2 \left\{ (\mu_X \mu_Y + \mu_X \mu_Z + \mu_Y \mu_Z + \mu_X^2 \sin^2 \alpha) f_{d_1} f_{d_2} + \right. \\
 &+ [(\mu_X + \mu_Y) B - \mu_X^2 d_1^2 \sin^2 \alpha] \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2} f_{d_1} + [(\mu_X + \mu_Z) B - \mu_X^2 d_2^2 \sin^2 \alpha] \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2} f_{d_2} \left. \right\}, \\
 \nu_1^2 \nu_2^2 \nu_3^2 &= A^3 B (\mu_X \mu_Y + \mu_X \mu_Z + \mu_Y \mu_Z) \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2} f_{d_1} f_{d_2}.
 \end{aligned} \tag{П4.25}$$

Здесь  $B = \mu_Z d_1^2 + \mu_Y d_2^2 + \mu_X (d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \alpha)$ ,  $f_{d_1}$ ,  $f_{d_2}$ ,  $f_{\alpha}$  — силовые постоянные связей X — Y ( $d_1$ ), X — Z ( $d_2$ ) и угла Y — X — Z ( $\alpha$ ).

**Молекулы типа XYZ, линейные несимметричные** (см. рис. 31)<sup>4</sup>.

а)

$$\begin{aligned}
 2V &= f_{d_1} (\Delta d_1)^2 + f_{d_2} (\Delta d_2)^2 + 2f_{dd} (\Delta d_1) (\Delta d_2) + f_{\alpha} (\Delta \alpha)^2 \\
 \nu_1^2 + \nu_2^2 &= A \{ (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} + (\mu_Y + \mu_Z) f_{d_2} - 2\mu_Y f_{dd} \}, \\
 \nu_1^2 \nu_3^2 &= A^2 (\mu_X \mu_Y + \mu_X \mu_Z + \mu_Y \mu_Z) (f_{d_1} f_{d_2} - f_{dd}^2), \\
 \nu_2^2 &= A \{ \mu_Z d_1^2 + \mu_X d_2^2 + \mu_Y (d_1 + d_2)^2 \} \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2}.
 \end{aligned} \tag{П4.26}$$

б)

$$\begin{aligned}
 2V &= f_{d_1} (\Delta d_1)^2 + f_{d_2} (\Delta d_2)^2 + f_{\alpha} (\Delta \alpha)^2 \\
 \nu_1^2 + \nu_3^2 &= A \{ (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} + (\mu_Y + \mu_Z) f_{d_2} \}, \\
 \nu_1^2 \nu_3^2 &= A^2 (\mu_X \mu_Y + \mu_X \mu_Z + \mu_Y \mu_Z) f_{d_1} f_{d_2}, \\
 \nu_2^2 &= A \{ \mu_Z d_1^2 + \mu_X d_2^2 + \mu_Y (d_1 + d_2)^2 \} \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2}.
 \end{aligned} \tag{П4.27}$$

Здесь  $f_{d_1}$ ,  $f_{d_2}$ ,  $f_{\alpha}$ ,  $f_{dd}$  — силовые постоянные связей X — Y ( $d_1$ ), Y — Z ( $d_2$ ), угла X — Y — Z ( $\alpha$ ) и взаимодействия связей ( $d_1$  и  $d_2$ ).

<sup>1</sup>  $A = 16/4\pi^2 c^2 m_0$ , где  $m_0$  — масса атома кислорода в граммах,  $c$  — скорость света в сантиметрах в секунду.

<sup>2</sup> В уравнениях (П4.25)—(П4.27), (П4.31), (П4.32), (П4.34)—(П4.36) постоянные  $f_{\alpha}$  и  $f_{\alpha\alpha}$  имеют размерность  $\text{радиан}^{-1}$  при  $A = 1$  и  $\text{дин} \cdot \text{см}/\text{радиан}$  при  $A = 16,976 \text{ дин}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> Формулы (П4.25) приведены согласно [2579, 4290].

<sup>4</sup> Формулы (П4.26) выведены Милевской, формулы (П4.27) приведены согласно [152].

Молекулы типа  $XY_2$ , угловые симметричные (см. рис. 27)<sup>1</sup>.

$$\begin{aligned}
 \text{а) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] + 2f_{dd}(\Delta d_1)(\Delta d_2) + 2f_{d\alpha}d(\Delta d)(\Delta\alpha) + f_\alpha d^2(\Delta\alpha)^2 \\
 v_1^2 + v_2^2 &= A \left[ \left( \mu_Y + 2\mu_X \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) (f_d + f_{dd}) - 4\mu_X \sin \alpha \cdot f_{d\alpha} + 2 \left( \mu_Y + 2\mu_X \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) f_\alpha \right], \\
 v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \mu_Y (\mu_Y + 2\mu_X) [(f_d + f_{dd}) f_\alpha - 2f_{d\alpha}^2], \\
 v_3^2 &= A \left( \mu_Y + 2\mu_X \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) (f_d - f_{dd}).
 \end{aligned} \tag{П4.28}$$

$$\begin{aligned}
 \text{б) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] + 2f_{dd}(\Delta d_1)(\Delta d_2) + f_\alpha d^2(\Delta\alpha)^2 \\
 v_1^2 + v_2^2 &= A \left[ \left( \mu_Y + 2\mu_X \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) (f_d + f_{dd}) + 2 \left( \mu_Y + 2\mu_X \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) f_\alpha \right], \\
 v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \mu_Y (\mu_Y + 2\mu_X) (f_d + f_{dd}) f_\alpha, \\
 v_3^2 &= A \left( \mu_Y + 2\mu_X \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) (f_d - f_{dd}).
 \end{aligned} \tag{П4.29}$$

$$\begin{aligned}
 \text{в) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] + f_\alpha \cdot d^2(\Delta\alpha)^2 \\
 v_1^2 + v_2^2 &= A \left[ \left( \mu_Y + 2\mu_X \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) f_d + 2 \left( \mu_Y + 2\mu_X \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) f_\alpha \right], \\
 v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \mu_Y (\mu_Y + 2\mu_X) f_d f_\alpha, \\
 v_3^2 &= A \left( \mu_Y + 2\mu_X \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) f_\alpha.
 \end{aligned} \tag{П4.30}$$

Здесь  $f_d$ ,  $f_\alpha$ ,  $f_{dd}$ ,  $f_{d\alpha}$  — силовые постоянные связи  $X - Y$  ( $d$ ), угла  $Y - X - Y$  ( $\alpha$ ), взаимодействия связей, взаимодействия связи с углом.

Молекулы типа  $XY_2$ , линейные симметричные (см. рис. 26)<sup>2</sup>.

$$\begin{aligned}
 \text{а) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] + 2f_{dd}(\Delta d_1)(\Delta d_2) + f_\alpha(\Delta\alpha)^2 \\
 v_1^2 &= A\mu_Y(f_d + f_{dd}), \\
 v_2^2 &= 2A(\mu_Y + 2\mu_X) \frac{f_\alpha}{d^2}, \\
 v_3^2 &= A(\mu_Y + 2\mu_X)(f_d - f_{dd}).
 \end{aligned} \tag{П4.31}$$

$$\begin{aligned}
 \text{б) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] + f_\alpha(\Delta\alpha)^2 \\
 v_1^2 &= A\mu_Y f_d, \\
 v_2^2 &= 2A(\mu_Y + 2\mu_X) \frac{f_\alpha}{d^2}, \\
 v_3^2 &= A(\mu_Y + 2\mu_X) f_d.
 \end{aligned} \tag{П4.32}$$

Здесь  $f_d$ ,  $f_\alpha$ ,  $f_{dd}$  — силовые постоянные связи  $X - Y$  ( $d$ ), угла  $Y - X - Y$  ( $\alpha$ ) и взаимодействия связей.

<sup>1</sup> Формулы (П4.28) приведены согласно [2847а], формулы (П4.29) и (П4.30) — согласно [152].

<sup>2</sup> Формулы (П4.31) и (П4.32) приведены согласно [152].

Молекулы типа  $\text{XY}_2\text{Z}$ , пирамидальные (см. рис. 39) <sup>1</sup>.

Матрицы полного взаимодействия:

а) тип симметрии  $A'$

$$\begin{vmatrix} A_0 k_{xy} - \lambda & A_1 k_{xz} & 2A_3 k_\alpha & A_4 k_\beta \\ A_1 k_{xy} & A_2 k_{xz} - \lambda & 0 & A_3 k_\beta \\ 2A_3 k_{xy} & 0 & A_5 k_\alpha - \lambda & A_6 k_\beta \\ A_4 k_{xy} & A_3 k_{xz} & A_6 k_\alpha & A_7 k_\beta - \lambda \end{vmatrix} = 0; \quad (\text{П4.33а})$$

б) тип симметрии  $A''$

$$\begin{vmatrix} B_0 k_{xy} - \lambda & B_1 k_\beta \\ B_1 k_{xy} & B_2 k_\beta - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{П4.33б})$$

где

$$A_0 = \varepsilon_y + \varepsilon_x (1 + \cos \alpha), \quad A_1 = 2\varepsilon_x \cos \alpha, \quad A_2 = \varepsilon_x + \varepsilon_z, \quad A_3 = -\varepsilon_x \sigma_{xy} \sin \alpha,$$

$$A_4 = -\varepsilon_x \sigma_{xz} \sin \alpha, \quad A_5 = 2\sigma_{xy}^2 [\varepsilon_x (1 - \cos \alpha) + \varepsilon_y],$$

$$A_6 = \frac{2\sigma_{xy}}{1 + \cos \alpha} [\sigma_{xy} (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \cos \alpha - \varepsilon_x (\sigma_{xy} + \sigma_{xz}) \cos^2 \alpha + \varepsilon_x \sigma_{xz} (\cos \alpha + \sin^2 \alpha)],$$

$$A_7 = \varepsilon_x (\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 - 2\sigma_{xy} \sigma_{xz} \cos \alpha) + \varepsilon_y \sigma_{xy}^2 + \varepsilon_z \sigma_{xz}^2 +$$

$$+ \frac{\sigma_{xy}}{1 + \cos \alpha} [\sigma_{xy} (\varepsilon_x + \varepsilon_z) \cos \alpha - \varepsilon_x (\sigma_{xy} + \sigma_{xz}) \cos^2 \alpha + \varepsilon_x \sigma_{xz} (\cos \alpha + \sin^2 \alpha)],$$

$$B_0 = \varepsilon_y + \varepsilon_x (1 - \cos \alpha), \quad B_1 = \varepsilon_x \sigma_{xz} \sin \alpha,$$

$$B_2 = \varepsilon_x (\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 - 2\sigma_{xy} \sigma_{xz} \cos \alpha) + \varepsilon_y \sigma_{xy}^2 + \varepsilon_z \sigma_{xz}^2 -$$

$$- \frac{\sigma_{xy}}{1 + \cos \alpha} [\sigma_{xy} (\varepsilon_x + \varepsilon_z) \cos \alpha - \varepsilon_x (\sigma_{xy} + \sigma_{xz}) \cos^2 \alpha + \varepsilon_x \sigma_{xz} (\cos \alpha + \sin^2 \alpha)].$$

$$\varepsilon_x = \frac{m_H}{m_X}, \quad \varepsilon_y = \frac{m_H}{m_Y}, \quad \varepsilon_z = \frac{m_H}{m_Z},$$

$$\sigma_{xy} = \frac{r_{C-H}}{r_{X-Y}}, \quad \sigma_{xz} = \frac{r_{C-H}}{r_{X-Z}},$$

$k_{xy}$ ,  $k_{xz}$ ,  $k_\alpha$ ,  $k_\beta$  — силовые постоянные связей  $X-Y$ ,  $X-Z$  и углов  $Y-X-Y$  и  $Y-X-Z$ ;  $\alpha$  — угол  $Y-X-Y$ , равный углу  $Y-X-Z$ ,  $\lambda = 4\pi^2 c\nu^2$ . Все силовые постоянные выражены в  $\text{см}^{-2}$ .

Молекулы типа  $\text{X}_2\text{YZ}$ , линейные несимметричные (см. рис. 35) <sup>2</sup>.

$$\begin{aligned} 2V = & f_{d_1} (\Delta d_1)^2 + f_{d_2} (\Delta d_2)^2 + f_{d_3} (\Delta d_3)^2 + 2f_{d_1 d_2} (\Delta d_1) (\Delta d_2) + \\ & + 2f_{d_2 d_3} (\Delta d_2) (\Delta d_3) + f_{\alpha_1} (\Delta \alpha_1)^2 + f_{\alpha_2} (\Delta \alpha_2)^2 \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Формулы (П4.33) выведены Вейц по методике Ельяшевича [128].

<sup>2</sup> Формулы (П4.34) выведены Милевской.

$$\begin{aligned}
v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 &= A \{(\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} + 2\mu_X f_{d_2} + (\mu_X + \mu_Z) f_{d_3} - 2\mu_X (f_{d_1 d_2} - f_{d_2 d_3})\}, \\
v_1^2 v_2^2 + v_1^2 v_3^2 + v_2^2 v_3^2 &= A^2 \{ \mu_X (\mu_X + 2\mu_Y) (f_{d_1} f_{d_2} - f_{d_1 d_2}^2) + \mu_X (\mu_X + 2\mu_Z) (f_{d_2} f_{d_3} - f_{d_2 d_3}^2) + \\
&+ (\mu_X + \mu_Y) (\mu_X + \mu_Z) f_{d_1} f_{d_3} - 2\mu_X (\mu_X + \mu_Z) f_{d_3} f_{d_1 d_2} - 2\mu_X (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} f_{d_2 d_3} + 2\mu_X^2 f_{d_1 d_2} f_{d_2 d_3} \}, \quad (\text{П4.34}) \\
v_1^2 v_2^2 v_3^2 &= A^3 [2\mu_X \mu_Y \mu_Z + \mu_X^2 (\mu_Y + \mu_Z)] (f_{d_1} f_{d_2} f_{d_3} - f_{d_1} f_{d_2 d_3} - f_{d_3} f_{d_1 d_2}), \\
v_4^2 &= A \{ \mu_Y d_2^2 + \mu_X d_1^2 + \mu_X (d_1 + d_2)^2 \} \frac{f_{\alpha_1}}{d_1^2 d_2^2}, \\
v_5^2 &= A \{ \mu_Z d_2^2 + \mu_X d_3^2 + \mu_X (d_2 + d_3)^2 \} \frac{f_{\alpha_2}}{d_3^2 d_2^2}.
\end{aligned}$$

Здесь  $f_{d_1}, f_{d_2}, f_{d_3}, f_{\alpha_1}, f_{\alpha_2}, f_{d_1 d_2}, f_{d_2 d_3}$  — силовые постоянные связей  $X - Y (d_1)$ ,  $X - X (d_2)$ ,  $X - Z (d_3)$ , угла  $Y - X - Y (\alpha_1)$ , угла  $Z - X - X (\alpha_2)$  и взаимодействия связей.

Молекулы типа  $X_2 Y_2$ , линейные симметричные (см. рис. 34) <sup>1</sup>.

$$\begin{aligned}
\text{а) } 2V &= f_{d_1} [(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_3)^2] + f_{d_2} (\Delta d_2)^2 + 2f_{d\alpha} (\Delta d_2) [(\Delta d_1) + (\Delta d_3)] + \\
&+ 2f_{\alpha\alpha} (\Delta \alpha_1) (\Delta \alpha_2) + f_{\alpha} [(\Delta \alpha_1)^2 + (\Delta \alpha_2)^2] \\
v_1^2 + v_2^2 &= A \{ 2\mu_X (f_{d_2} - 2f_{d\alpha}) + (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} \}, \\
v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \mu_X \mu_Y (f_{d_1} f_{d_2} - 2f_{d\alpha}), \\
v_3^2 &= A (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1}, \quad (\text{П4.35}) \\
v_4^2 &= A \{ \mu_Y d_2^2 + \mu_X (d_2 + 2d_1)^2 \} \frac{f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}}{d_1^2 d_2^2}, \\
v_5^2 &= A (\mu_X + \mu_Y) \frac{f_{\alpha} + f_{\alpha\alpha}}{d_1^2}. \\
\text{б) } 2V &= f_{d_1} [(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_3)^2] + f_{d_2} (\Delta d_2)^2 + f_{\alpha} [(\Delta \alpha_1)^2 + (\Delta \alpha_2)^2] \\
v_1^2 + v_2^2 &= A \{ 2\mu_X f_{d_2} + (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1} \}, \\
v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \mu_X \mu_Y f_{d_1} f_{d_2}, \\
v_3^2 &= A (\mu_X + \mu_Y) f_{d_1}, \quad (\text{П4.36}) \\
v_4^2 &= A \{ \mu_Y d_2^2 + \mu_X (d_2 + 2d_1)^2 \} \frac{f_{\alpha}}{d_1^2 d_2^2}, \\
v_5^2 &= A (\mu_X + \mu_Y) \frac{f_{\alpha}}{d_1^2}.
\end{aligned}$$

Здесь  $f_{d_1}, f_{d_2}, f_{\alpha}, f_{d\alpha}, f_{\alpha\alpha}$  — силовые постоянные связей  $X - Y (d_1)$ ,  $X - X (d_2)$ , угла  $Y - X - X (\alpha)$  и взаимодействия связей и углов.

<sup>1</sup> Формулы (П4.35) и (П4.36) приведены согласно [152].

Молекулы типа  $XY_3$ , пирамидальные симметричные (см. рис. 38)<sup>1</sup>.

$$\begin{aligned}
 \text{а) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2 + (\Delta d_3)^2] + 2f_{dd}[(\Delta d_1)(\Delta d_2) + (\Delta d_1)(\Delta d_3) + (\Delta d_2)(\Delta d_3)] + \\
 &+ 2f_{d\alpha} \cdot d[(\Delta \alpha_{12})\Delta d_3 + (\Delta \alpha_{13})\Delta d_2 + (\Delta \alpha_{23})\Delta d_1] + 2f_{\alpha\alpha} \cdot d^2[(\Delta \alpha_{12})(\Delta \alpha_{13}) + \\
 &+ (\Delta \alpha_{12})(\Delta \alpha_{23}) + (\Delta \alpha_{13})(\Delta \alpha_{23})] + f_\alpha \cdot d^2[(\Delta \alpha_{12})^2 + (\Delta \alpha_{13})^2 + (\Delta \alpha_{23})^2] \\
 v_1^2 + v_2^2 &= A \left\{ [\mu_Y + \mu_X (1 + 2 \cos \alpha)] (f_d + 2f_{dd}) - \frac{8\mu_X}{\sin \alpha} (1 - \cos \alpha) (1 + 2 \cos \alpha) f_{d\alpha} + \right. \\
 &\left. + \frac{2(1 + 2 \cos \alpha)}{1 + \cos \alpha} [\mu_Y + 2\mu_X (1 - \cos \alpha)] (f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha}) \right\}, \\
 v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \frac{1 + 2 \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \mu_Y (\mu_Y + 3\mu_X) [(f_d + 2f_{dd}) (f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha}) - 4f_{d\alpha}^2], \\
 v_3^2 + v_4^2 &= A \left\{ [\mu_Y + \mu_X (1 - \cos \alpha)] (f_d - f_{dd}) - \frac{\mu_X (1 - \cos \alpha)^2}{2 \sin \alpha} f_{d\alpha} + \right. \\
 &\left. + \frac{[\mu_Y (2 + \cos \alpha) + \mu_X (1 - \cos \alpha)^2]}{1 + \cos \alpha} (f_\alpha - f_{\alpha\alpha}) \right\}, \quad (\text{П4.37}) \\
 v_3^2 v_4^2 &= \frac{A^2}{1 + \cos \alpha} \left[ \mu_Y^2 (2 + \cos \alpha) + 3\mu_X \mu_Y (1 - \cos \alpha) + \frac{3}{4} \mu_X^2 (1 - \cos \alpha)^3 \right] \times \\
 &\times \left[ f_d - f_{dd} (f_\alpha - f_{\alpha\alpha}) - \frac{1}{4} f_{d\alpha}^2 \right].
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{б) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2 + (\Delta d_3)^2] + 2f_{dd}[(\Delta d_1)(\Delta d_2) + (\Delta d_1)(\Delta d_3) + (\Delta d_2)(\Delta d_3)] + \\
 &+ 2f_{\alpha\alpha} \cdot d^2[(\Delta \alpha_{12})(\Delta \alpha_{13}) + (\Delta \alpha_{12})(\Delta \alpha_{23}) + (\Delta \alpha_{13})(\Delta \alpha_{23})] + \\
 &+ f_\alpha \cdot d^2[(\Delta \alpha_{12})^2 + (\Delta \alpha_{13})^2 + (\Delta \alpha_{23})^2] \\
 v_1^2 + v_2^2 &= A \left\{ [\mu_Y + \mu_X (1 + 2 \cos \alpha)] (f_d + 2f_{dd}) + \frac{2(1 + 2 \cos \alpha)}{1 + \cos \alpha} [\mu_Y + 2\mu_X (1 - \cos \alpha)] (f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha}), \right. \\
 v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \frac{1 + 2 \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \mu_Y (\mu_Y + 3\mu_X) (f_d + 2f_{dd}) (f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha}), \quad (\text{П4.38}) \\
 v_3^2 + v_4^2 &= A \left\{ [\mu_Y + \mu_X (1 - \cos \alpha)] (f_d - f_{dd}) + \frac{[\mu_Y (2 + \cos \alpha) + \mu_X (1 - \cos \alpha)^2]}{1 + \cos \alpha} (f_\alpha - f_{\alpha\alpha}) \right\}, \\
 v_3^2 v_4^2 &= \frac{A^2}{1 + \cos \alpha} \left[ \mu_Y^2 (2 + \cos \alpha) + 3\mu_X \mu_Y (1 - \cos \alpha) + \frac{3}{4} \mu_X^2 (1 - \cos \alpha)^3 \right] (f_d - f_{dd}) (f_\alpha - f_{\alpha\alpha}).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{в) } 2V &= f_d[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2 + (\Delta d_3)^2] + f_\alpha \cdot d^2[(\Delta \alpha_{12})^2 + (\Delta \alpha_{13})^2 + (\Delta \alpha_{23})^2] \\
 v_1^2 + v_2^2 &= A \left\{ [\mu_Y + \mu_X (1 + 2 \cos \alpha)] f_d + \frac{2(1 + 2 \cos \alpha)}{1 + \cos \alpha} [\mu_Y + 2\mu_X (1 - \cos \alpha)] f_\alpha \right\}, \\
 v_1^2 v_2^2 &= 2A^2 \frac{1 + 2 \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \mu_Y (\mu_Y + 3\mu_X) f_d f_\alpha, \quad (\text{П4.39}) \\
 v_3^2 + v_4^2 &= A \left\{ [\mu_Y + \mu_X (1 - \cos \alpha)] f_d + \frac{\mu_Y (2 + \cos \alpha) + \mu_X (1 - \cos \alpha)^2}{1 + \cos \alpha} f_\alpha \right\}, \\
 v_3^2 v_4^2 &= \frac{A^2}{1 + \cos \alpha} \left[ \mu_Y^2 (2 + \cos \alpha) + 3\mu_X \mu_Y (1 - \cos \alpha) + \frac{3}{4} \mu_X^2 (1 - \cos \alpha)^3 \right] f_d f_\alpha.
 \end{aligned}$$

Здесь  $f_d, f_\alpha, f_{dd}, f_{\alpha\alpha}, f_{d\alpha}$  — силовые постоянные связи  $X - Y$  ( $d$ ), угла  $Y - X - Y$  ( $\alpha$ ), взаимодействия связей, углов и связей с углами.

<sup>1</sup> Формулы (П4.37) приведены согласно [4087], формулы (П4.38) и (П4.39) — согласно [152].

Молекулы типа  $\text{XY}_3$ , плоские симметричные (см. рис. 37) <sup>1</sup>.

$$\begin{aligned}
 \text{а) } 2V &= f_d [(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2 + (\Delta d_3)^2] + 2f_{dd} [(\Delta d_1)(\Delta d_2 + \Delta d_3) + (\Delta d_2)(\Delta d_3)] + \\
 &\quad + 2f_{\alpha\alpha} \cdot d^2 [(\Delta \alpha_1)(\Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3) + (\Delta \alpha_2)(\Delta \alpha_3)] + \\
 &\quad + f_\alpha \cdot d^2 [(\Delta \alpha_1)^2 + (\Delta \alpha_2)^2 + (\Delta \alpha_3)^2] + f_\gamma \cdot d^2 (\Delta \gamma)^2 \\
 v_1^2 &= A\mu_Y (f_d + 2f_{dd}), \\
 v_2^2 &= A (\mu_Y + 3\mu_X) f_\gamma, \\
 v_3^2 + v_4^2 &= A \left( \mu_Y + \frac{3}{2} \mu_X \right) [(f_d - f_{dd}) + 3(f_\alpha - f_{\alpha\alpha})], \\
 v_3^2 v_4^2 &= 3A^2 \mu_Y (\mu_Y + 3\mu_X) (f_d - f_{dd}) (f_\alpha - f_{\alpha\alpha}).
 \end{aligned} \tag{П4.40}$$

$$\begin{aligned}
 \text{б) } 2V &= f_d [(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2 + (\Delta d_3)^2] + f_\alpha \cdot d^2 [(\Delta \alpha_1)^2 + (\Delta \alpha_2)^2 + (\Delta \alpha_3)^2] + f_\gamma \cdot d^2 (\Delta \gamma)^2 \\
 v_1^2 &= A\mu_Y f_d, \\
 v_2^2 &= A (\mu_Y + 3\mu_X) f_\gamma, \\
 v_3^2 + v_4^2 &= A \left( \mu_Y + \frac{3}{2} \mu_X \right) (f_d + 3f_\alpha), \\
 v_3^2 v_4^2 &= 3A^2 \mu_Y (\mu_Y + 3\mu_X) f_d f_\alpha.
 \end{aligned} \tag{П4.41}$$

Здесь  $f_d$ ,  $f_\alpha$ ,  $f_{dd}$ ,  $f_{\alpha\alpha}$  — силовые постоянные связи  $X - Y$  ( $d$ ), угла  $Y - X - Y$  ( $\alpha$ ), взаимодействия связей и углов,  $f_\gamma$  — силовая постоянная, соответствующая неплоским колебаниям.

Молекулы типа  $\text{XY}_5$ , бипирамидальные (см. рис. 46) <sup>2</sup>.

$$\begin{aligned}
 2V &= f_{d_1} [(\Delta d_{12})^2 + (\Delta d_{13})^2 + (\Delta d_{14})^2] + f_{d_2} [(\Delta d_{15})^2 + (\Delta d_{16})^2] + \\
 &\quad + 2f_{dd} [(\Delta d_{12})(\Delta d_{13}) + (\Delta d_{12})(\Delta d_{14}) + (\Delta d_{13})(\Delta d_{14})] + \\
 &\quad + f_{\alpha_1} \cdot d^2 [(\Delta \alpha_{213})^2 + (\Delta \alpha_{214})^2 + (\Delta \alpha_{314})^2] + f_{\alpha_2} \cdot d^2 [(\Delta \alpha_{215})^2 + (\Delta \alpha_{315})^2 + (\Delta \alpha_{415})^2 + \\
 &\quad + (\Delta \alpha_{216})^2 + (\Delta \alpha_{316})^2 + (\Delta \alpha_{416})^2] \\
 v_1^2 &= A\mu_Y (f_{d_1} + 2f_{dd}), \\
 v_2^2 &= A\mu_Y f_{d_2}, \\
 v_3^2 + v_4^2 &= A [(2\mu_X + \mu_Y) f_{d_2} + 2(3\mu_X + \mu_Y) f_{\alpha_2}], \\
 v_3^2 v_4^2 &= 2A^2 \mu_Y (5\mu_X + \mu_Y) f_{d_2} f_{\alpha_2}, \\
 v_5^2 + v_6^2 + v_7^2 &= A \left[ \left( \frac{3}{2} \mu_X + \mu_Y \right) (f_{d_1} - f_{dd} + 3f_{\alpha_1}) + \frac{3}{2} (2\mu_X + \mu_Y) f_{\alpha_2} \right], \\
 v_5^2 v_6^2 + v_5^2 v_7^2 + v_6^2 v_7^2 &= 3A^2 \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{7}{2} \mu_X + \mu_Y \right) (f_{d_1} - f_{dd} + 3f_{\alpha_1}) f_{\alpha_2} + (3\mu_X + \mu_Y) (f_{d_1} - f_{dd}) f_{\alpha_1} \right], \\
 v_5^2 v_6^2 v_7^2 &= \frac{9}{2} A^3 \mu_Y^2 (5\mu_X + \mu_Y) (f_{d_1} - f_{dd}) f_{\alpha_1} f_{\alpha_2}, \quad v_8 = \frac{7}{2} A\mu_Y f_{\alpha_2}.
 \end{aligned} \tag{П4.42}$$

Здесь  $f_{d_1}$ ,  $f_{d_2}$ ,  $f_{\alpha_1}$ ,  $f_{\alpha_2}$ ,  $f_{dd}$  — силовые постоянные, соответствующие базисной и аксиальной связям  $X - Y$ , углам  $Y - X - Y$  в базисной ( $\alpha_1$ ) и аксиальной ( $\alpha_2$ ) плоскостях молекулы и взаимодействию связей.

<sup>1</sup> Формулы (П4.40) приведены согласно [3250а], формулы (П4.41) — согласно [152].

<sup>2</sup> Формулы (П4.42) приведены согласно [3719].

## УЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗОВ

В главе II настоящего Справочника рассмотрены методы вычисления термодинамических функций идеальных газов по молекулярным постоянным. Рассчитанные таким образом термодинамические функции газов достаточно точны в области высоких температур и низких давлений. При низких температурах и высоких давлениях термодинамические функции газов, вычисленные без учета межмолекулярного взаимодействия, могут значительно отличаться от термодинамических функций соответствующих реальных газов. В настоящем Приложении рассматривается методика учета межмолекулярных взаимодействий при вычислении термодинамических функций газов; приводятся  $p - V - T$ -данные и значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала некоторых, рассматриваемых в Справочнике газов, для которых известны экспериментальные  $p - V - T$ -данные.

### 1. МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПО УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ С ВИРИАЛЬНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

**Вычисление термодинамических функций по уравнению состояния реального газа.** Термодинамические свойства реального газа могут быть вычислены через общие дифференциальные соотношения термодинамики, если для него известно уравнение состояния. Этот метод состоит в определении на основании избранного уравнения состояния газа частной производной  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ , после чего при помощи соотношений

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (\text{П5.1})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{П5.2})$$

вычисляются значения внутренней энергии и энтропии газа. Следует иметь в виду, что при этом определяется не полное значение  $E$  или  $S$ , а лишь поправка к соответствующим термодинамическим функциям идеального газа, обусловленная межмолекулярным взаимодействием. По найденному значению внутренней энергии может быть вычислена энтальпия газа  $H = E + pV$ , а также значения изобарной и изохорной теплоемкости<sup>1</sup>.

**Уравнение состояния с вириальными коэффициентами.** При вычислении термодинамических свойств реальных газов используются самые различные уравнения состояния. Наиболее полный обзор уравнений состояния, применяющихся в настоящее время, приведен в книге Вукаловича и Новикова [138].

Следует отметить, что все известные уравнения состояния являются эмпирическими или, в лучшем случае, полуэмпирическими. Поэтому область применимости таких уравнений

<sup>1</sup> При использовании этого метода следует иметь в виду, что любое эмпирическое уравнение состояния, даже охватывающее с большой точностью и в широком интервале давлений и температур  $p - V - T$ -данные для определенного газа, может приводить к неточным и даже неверным значениям энтропии и теплоемкости газа, так как вычисление этих величин требует нахождения первых и вторых производных объема по  $p$  и  $T$ ; при этом даже из точного в указанном выше смысле уравнения состояния можно получить неточные значения этих производных.

ограничивается температурами, при которых могут быть получены соответствующие экспериментальные данные, т. е. не превышает 1000—1200° К. Возможность применения этих уравнений состояния при высоких температурах не может быть обоснована из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных.

Единственным уравнением состояния, которое может быть получено теоретически при помощи статистической механики, является уравнение состояния с вириальными коэффициентами. Это позволяет применять такое уравнение состояния при температурах, для которых экспериментальные  $p-V-T$ -данные отсутствуют. Вывод и теоретическое обоснование уравнения состояния с вириальными коэффициентами были даны Боголюбовым [93] и Майером и Гепперт-Майер [2822]. Этими же авторами был разработан общий метод вычисления вириальных коэффициентов для любой температуры по данным, характеризующим свойства молекул газа и их энергию взаимодействия.

В качестве примеров применения уравнения состояния с вириальными коэффициентами для вычисления термодинамических свойств реальных газов при высоких температурах можно указать на работы [1182, 1350, 4328].

Известны две различные формы уравнения состояния с вириальными коэффициентами:

$$pV = RT \left( 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right), \quad (\text{П5.3})$$

$$pV = RT (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots), \quad (\text{П5.4})$$

где  $B, C, D, \dots$  — вириальные коэффициенты (соответственно второй, третий, четвертый). Для чистых газов вириальные коэффициенты  $B, C, D, \dots$  являются функциями только температуры и определяются взаимодействием групп из двух, трех или четырех молекул соответственно. Так, учет парного взаимодействия молекул приводит ко второму вириальному коэффициенту, учет тройного взаимодействия — к третьему вириальному коэффициенту и т. д.

Можно показать, что вириальные коэффициенты  $B, C$  и  $D$  связаны с вириальными коэффициентами  $B', C'$  и  $D'$  следующими соотношениями:

$$B' = \frac{B}{RT}; \quad (\text{П5.5})$$

$$C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2}; \quad (\text{П5.6})$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{R^3 T^3}. \quad (\text{П5.7})$$

В настоящем Справочнике для вычисления термодинамических свойств реальных газов используется уравнение состояния (П5.3).

**Вычисление термодинамических функций по уравнению состояния с вириальными коэффициентами.** Как указывалось выше, зависимость основных термодинамических функций от давления легко установить на основании общих термодинамических соотношений и уравнения состояния. Используя уравнение состояния с вириальными коэффициентами (П5.3), основные термодинамические функции могут быть представлены в следующем виде.

1. Внутренняя энергия

$$E - E^\circ = -RT \left( \frac{T}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{T}{2V^2} \frac{dC}{dT} + \dots \right). \quad (\text{П5.8})$$

2. Энтальпия

$$H - H^\circ = RT \left[ \frac{1}{V} \left( B - T \frac{dB}{dT} \right) + \frac{1}{V^2} \left( C - \frac{1}{2} T \frac{dC}{dT} \right) + \dots \right]. \quad (\text{П5.9})$$

3. Энтропия

$$S - S^\circ = -R \ln p - R \left( \frac{T}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{B^2}{2V^2} + \frac{T}{2V^2} \frac{dC}{dT} + \dots \right). \quad (\text{П5.10})$$

4. Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v - C_v^\circ = -R \left( \frac{2T}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{T^2}{V} \frac{d^2B}{dT^2} + \frac{T}{V^2} \frac{dC}{dT} + \frac{T^2}{2V^2} \frac{d^2C}{dT^2} + \dots \right). \quad (\text{П5.11})$$

(5) Теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p - C_p^\circ = -R \left( \frac{T^2}{V} \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{\left( B - T \frac{dB}{dT} \right)^2}{V^2} - C + T \frac{dC}{dT} - \frac{1}{2} T^2 \frac{d^2 C}{dT^2} + \dots \right). \quad (\text{П5.12})$$

Здесь  $E - E^\circ$ ,  $H - H^\circ$ ,  $S - S^\circ$ ,  $C_v - C_v^\circ$  и  $C_p - C_p^\circ$  — поправки на отклонение от свойств идеального газа для внутренней энергии, энтальпии, энтропии, теплоемкости при постоянном объеме и теплоемкости при постоянном давлении соответственно.

При известных условиях для вычисления термодинамических свойств можно ограничиться уравнением состояния с тремя вириальными коэффициентами

$$pV = RT \left( 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right). \quad (\text{П5.13})$$

Как показали Нелсон, Оберт и Эванстон [3038], ошибка при вычислении термодинамических свойств по уравнению состояния (П5.13) становится заметной лишь в области давлений, вдвое больших критического, и температур, меньших критической.

Для температур выше  $2000^\circ \text{K}$  и давлений до  $250 \text{ атм}$  объем моля газа имеет величину порядка  $10^3 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Так как величины  $B$  равны  $10-30 \text{ см}^3/\text{моль}$ , а величины  $C$  равны  $100-500 \text{ см}^6/\text{моль}^2$ , то  $\frac{B}{V} = 0,03$ ,  $\frac{C}{V^2} = 0,0002$ . Эти величины невелики по сравнению с единицей, поэтому в уравнении состояния (П5.13) можно принять, что объем газа равен объему идеального газа, и пренебречь членом  $\frac{C}{V^2}$ . Тогда

$$V = \frac{RT}{p} \left( 1 + \frac{Bp}{RT} \right). \quad (\text{П5.14})$$

В указанных выше пределах температур и давлений для расчетов по уравнениям (П5.8)—(П5.12) целесообразно использовать такую упрощенную форму зависимости объема от давления. Кроме того, в членах, содержащих  $C$ , можно подставить значения объема, вычисленные по уравнению состояния идеального газа. После некоторых дополнительных упрощений уравнения (П5.9) и (П5.10) приобретают следующий удобный для расчета вид:

$$H_T - H_T^\circ = 0,0242p \left( B - T \frac{dB}{dT} \right) + \frac{0,000295}{T} \left( C - B^2 - \frac{1}{2} T \frac{dC}{dT} \right) p^2, \quad (\text{П5.15})$$

$$S_T - S_T^{\text{ид}} = -0,0242p \frac{dB}{dT} - 0,000295 \frac{p^2}{T^2} \left( \frac{B^2}{2} - \frac{C}{2} + \frac{T}{2} \frac{dC}{dT} \right), \quad (\text{П5.16})$$

$$\Phi_T^* - \Phi_T^{*\text{ид}} = -0,0242 \frac{p}{T} B - 0,000147 \frac{p^2}{T} (C + B^2), \quad (\text{П5.17})$$

где

$$\Phi_T^{*\text{ид}} = S_T^{\text{ид}} - \frac{H_T - H_0^\circ}{T}, \quad (\text{П5.18})$$

$$S_T^{\text{ид}} = S_T^\circ - R \ln p. \quad (\text{П5.19})$$

Производные вириальных коэффициентов неполярных газов, необходимые для вычисления термодинамических величин, могут быть вычислены при помощи табл. 311 и 312. Для полярных газов эти величины определялись графическим путем.

Во II томе Справочника приведены таблицы вириальных коэффициентов и их производных, вычисленные для всех рассматриваемых в настоящем Приложении газов. На основании этих таблиц и уравнений (П5.9) и (П5.10) для примера вычислены и приведены в табл. 305—310 поправки к значениям термодинамических функций идеального газа для  $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  для ряда температур и давлений.

Поправки на неидеальность к термодинамическим функциям Ag

| T, °K | $H_T - H_T^\circ$ , кал/моль |       |        | $S_T - S_T^{\text{ид}}$ , кал/моль·град |         |         |
|-------|------------------------------|-------|--------|---|---------|---------|
|       | p, атм                       |       |        |   |         |         |
|       | 1                            | 100   | 250    | 1                                       | 100     | 250     |
| 500   | -0,6                         | -51,9 | -107,7 | -0,0015                                 | -0,1427 | -0,3287 |
| 1000  | 0,2                          | 24,5  | 66,3   | -0,0003                                 | -0,0272 | -0,0599 |
| 1500  | 0,4                          | 43,8  | 111,2  | -0,0001                                 | -0,0104 | -0,0249 |
| 2000  | 0,5                          | 54,3  | 136,0  | —                                       | -0,0042 | -0,0103 |
| 3000  | 0,6                          | 64,4  | 160,8  | —                                       | -0,0021 | -0,0053 |
| 4000  | 0,7                          | 66,6  | 166,3  | —                                       | -0,0016 | -0,0040 |
| 5000  | 0,7                          | 69,5  | 169,5  | —                                       | -0,0012 | -0,0031 |
| 6000  | 0,7                          | 67,6  | 169,1  | —                                       | -0,0010 | -0,0026 |

Таблица 306

Поправки на неидеальность к термодинамическим функциям H<sub>2</sub>

| T, °K | $H_T - H_T^\circ$ , кал/моль |      |       | $S_T - S_T^{\text{ид}}$ , кал/моль·град |         |         |
|-------|------------------------------|------|-------|---|---------|---------|
|       | p, атм                       |      |       |   |         |         |
|       | 1                            | 100  | 250   | 1                                       | 100     | 250     |
| 500   | 0,3                          | 28,0 | 71,7  | -0,0002                                 | -0,0167 | -0,0375 |
| 1000  | 0,4                          | 41,2 | 102,6 | —                                       | 0,0008  | 0,0020  |
| 1500  | 0,4                          | 42,8 | 106,6 | —                                       | 0,0020  | 0,0052  |
| 2000  | 0,4                          | 43,0 | 107,3 | —                                       | 0,0009  | 0,0021  |
| 3000  | 0,4                          | 42,0 | 104,9 | —                                       | 0,0017  | 0,0043  |
| 4000  | 0,4                          | 41,2 | 102,9 | —                                       | 0,0014  | 0,0035  |
| 5000  | 0,4                          | 41,2 | 102,9 | —                                       | 0,0011  | 0,0028  |
| 6000  | 0,4                          | 41,3 | 103,0 | —                                       | 0,0010  | 0,0024  |

## 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

**Экспериментальные методы.** Вириальные коэффициенты могут быть получены из экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных несколькими методами. В одном из методов уравнение (П5.3) преобразовывается к виду

$$A \equiv \left( \frac{pV}{RT} - 1 \right) V = B + \frac{C}{V} + \dots \quad (\text{П5.20})$$

Отсюда можно видеть, что второй вириальный коэффициент дается выражением

$$B(T) = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{pV}{RT} - 1 \right) V = \lim_{p \rightarrow 0} A. \quad (\text{П5.21})$$

Из уравнения (П5.20) легко также получить и выражение для третьего вириального коэффициента

$$C(T) = \lim_{p \rightarrow 0} (A - B) V. \quad (\text{П5.22})$$

Таблица 307

Поправки на неидеальность к термодинамическим функциям  $O_2$ 

| T, °K | $H_T - H_T^\circ$ , кал/моль |       |        | $S_T - S_T^{ид}$ , кал/моль·град |         |         |
|-------|------------------------------|-------|--------|----------------------------------|---------|---------|
|       | p, атм                       |       |        |                                  |         |         |
|       | 1                            | 100   | 250    | 1                                | 100     | 250     |
| 500   | -0,6                         | -57,8 | -104,6 | -0,0016                          | -0,1501 | -0,3378 |
| 1000  | 0,3                          | 28,3  | 76,5   | -0,0003                          | -0,0286 | -0,0663 |
| 1500  | 0,5                          | 48,7  | 124,7  | -0,0001                          | -0,0108 | -0,0256 |
| 2000  | 0,6                          | 60,0  | 150,3  | —                                | -0,0042 | -0,0104 |
| 3000  | 0,7                          | 70,4  | 175,9  | —                                | 0,0002  | -0,0005 |
| 4000  | 0,7                          | 72,7  | 181,5  | —                                | 0,0010  | 0,0024  |
| 5000  | 0,7                          | 73,5  | 183,6  | —                                | 0,0011  | 0,0029  |
| 6000  | 0,7                          | 73,6  | 183,8  | —                                | 0,0012  | 0,0029  |

Таблица 308

Поправки на неидеальность к термодинамическим функциям  $H_2O$ 

| T, °K | $H_T - H_T^\circ$ , кал/моль |        |        | $S_T - S_T^{ид}$ , кал/моль·град |         |         |
|-------|------------------------------|--------|--------|----------------------------------|---------|---------|
|       | p, атм                       |        |        |                                  |         |         |
|       | 1                            | 100    | 250    | 1                                | 100     | 250     |
| 1000  | -2,5                         | -249,0 | -634,6 | -0,0018                          | -0,1963 | -0,4202 |
| 1500  | -1,0                         | -96,2  | -237,9 | -0,0006                          | -0,0538 | -0,1271 |
| 2000  | -0,4                         | -39,7  | -97,4  | -0,0002                          | -0,0217 | -0,0538 |
| 3000  | -0,1                         | -5,5   | -13,2  | -0,0001                          | -0,0079 | -0,0197 |
| 4000  | 0,1                          | 11,1   | 27,9   | —                                | -0,0030 | -0,0075 |
| 5000  | 0,1                          | 14,0   | 34,7   | —                                | -0,0022 | -0,0054 |
| 6000  | 0,2                          | 16,9   | 41,9   | —                                | -0,0015 | -0,0039 |

Таблица 309

Поправки на неидеальность к термодинамическим функциям  $CO_2$ 

| T, °K | $H_T - H_T^\circ$ , кал/моль |       |       | $S_T - S_T^{ид}$ , кал/моль·град |         |         |
|-------|------------------------------|-------|-------|----------------------------------|---------|---------|
|       | p, атм                       |       |       |                                  |         |         |
|       | 1                            | 100   | 250   | 1                                | 100     | 250     |
| 1000  | -0,5                         | -42,2 | -83,2 | -0,0006                          | -0,0573 | -0,1302 |
| 1500  | 0,2                          | 21,8  | 64,0  | -0,0005                          | -0,0468 | -0,0984 |
| 2000  | 0,5                          | 51,3  | 131,4 | -0,0002                          | -0,0161 | -0,0395 |
| 3000  | 0,7                          | 75,0  | 188,3 | -0,0001                          | -0,0059 | -0,0144 |
| 4000  | 0,9                          | 89,9  | 233,9 | —                                | -0,0014 | -0,0035 |
| 5000  | 1,0                          | 96,1  | 238,1 | —                                | —       | —       |
| 6000  | 1,0                          | 98,4  | 243,4 | —                                | 0,0005  | 0,0013  |

Поправки на неидеальность к термодинамическим функциям  $\text{CH}_4$ 

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_T^\circ, \text{ кал/моль}$ |      |       | $S_T - S_T^{\text{ид}}, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ |         |         |
|---------------------|-------------------------------------|------|-------|---|---------|---------|
|                     | $p, \text{ атм}$                    |      |       |   |         |         |
|                     | 1                                   | 100  | 250   | 1   | 100     | 250     |
| 1000                | 0,1                                 | 11,8 | 40,7  | -0,0006   | -0,0556 | -0,1192 |
| 1500                | 0,3                                 | 32,5 | 91,5  | -0,0002   | -0,0192 | -0,0449 |
| 2000                | 0,6                                 | 65,1 | 148,7 | -0,0001   | -0,0081 | -0,0189 |
| 3000                | 0,8                                 | 84,7 | 211,8 | —   | -0,0015 | -0,0091 |
| 4000                | 0,9                                 | 91,7 | 228,9 | —   | 0,0002  | 0,0011  |
| 5000                | 0,9                                 | 93,6 | 233,8 | —   | 0,0009  | 0,0057  |
| 6000                | 0,9                                 | 94,7 | 236,4 | —   | 0,0011  | 0,0069  |

Этот метод определения величин  $B$  и  $C$  требует очень точных данных по сжимаемости газов при очень низких плотностях.

Другой метод применяется в тех случаях, когда экспериментальные данные по сжимаемости газа представлены в виде конечного полинома по степеням  $\frac{1}{V}$ :

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \dots + \frac{A_n(T)}{V^n}. \quad (\text{П5.23})$$

В этом случае при различных температурах берется ряд значений постоянных  $A_j$ . Эти значения определяются методом наименьших квадратов или другим методом подбора выражения для кривой, описывающей экспериментальные данные. Полученные величины  $A_j(T)$  принимаются непосредственно за вириальные коэффициенты. При таком методе обработки экспериментальных данных необходимо соблюдать осторожность, так как величины  $A_j(T)$  зависят как от интервала давлений, при которых велись измерения, так и от числа членов ряда (П5.23). Следовательно, пока экспериментальные данные не охватывают достаточно низких давлений, функция  $A_1$  может не совпадать со вторым вириальным коэффициентом. Поскольку большинство точных измерений сжимаемости газов выполнено при умеренных и высоких давлениях, то из этих измерений трудно получить надежные значения вириальных коэффициентов. Кроме того, коэффициент  $A_2(T)$  и последующие коэффициенты весьма чувствительны к показателю степени выбранного полинома; поэтому при вычислении третьего вириального коэффициента по экспериментальным данным приходится сталкиваться с большими трудностями.

Часто экспериментаторы выражают свои результаты в виде полинома, отличающегося от выражения (П5.23). Голландские ученые (Михельс с сотрудниками в Амстердаме и Камерлинг Оннес с сотрудниками в Лейдене) в качестве единицы давления применяют физическую атмосферу, а в качестве единицы объема — объем моля газа при давлении в 1 физическую атмосферу и температуре  $0^\circ\text{C}$ . Эта стандартная единица объема известна как единица объема Амага и различна для каждого газа из-за неидеальности газов при давлении в 1 атм.

Объем газа при произвольных давлении и температуре определяется отношением действительного объема газа к стандартной единице объема

$$V_a = \frac{V}{V_{\text{станд}}}, \quad (\text{П5.24})$$

где  $V_a$  — объем в единицах Амага. Подобно этому плотность газа в единицах Амага определяется как

$$\rho_a = \frac{1}{V_a} = \frac{V_{\text{станд}}}{V}, \quad (\text{П5.25})$$

а уравнение состояния записывается в виде

$$pV_a = a + b\rho_a + c\rho_a^2 + d\rho_a^3 + \dots \quad (\text{П5.26})$$

Сравнение этого уравнения с уравнением (П5.3) показывает, что вириальные коэффициенты  $B, C, D$  связаны с коэффициентами  $a, b, c, d$  следующими соотношениями:

$$B = -\frac{b}{a} V_{\text{станд}}, \quad (\text{П5.27})$$

$$C = \frac{c}{a} V_{\text{станд}}^2, \quad (\text{П5.28})$$

$$D = -\frac{d}{a} V_{\text{станд}}^3, \quad (\text{П5.29})$$

где

$$V_{\text{станд}} = \frac{RT}{a}. \quad (\text{П5.30})$$

Поскольку эти соотношения верны лишь в том случае, когда уравнение (П5.26) является бесконечным рядом, то в общем случае они могут рассматриваться лишь как некоторое приближение для определения вириальных коэффициентов.

Немецкие исследователи (в частности, Холборн и Отто) используют в качестве единицы давления давление в 100 см Hg. За единицу объема они принимают объем моля газа при давлении 100 см Hg и 0° С.

Уравнение состояния записывается в уже известном нам виде

$$pV = \bar{A}' + \bar{B}'p + \bar{C}'p^2 + \dots, \quad (\text{П5.31})$$

где  $\bar{A}', \bar{B}', \bar{C}'$  — функции температуры. В этом случае вириальные коэффициенты выражаются через значения величин  $\bar{A}', \bar{B}', \bar{C}'$  следующим образом:

$$B = 0,76 RT \frac{\bar{B}'}{\bar{A}'}, \quad (\text{П5.32})$$

$$C = 0,76 RT \left( \frac{\bar{C}'}{\bar{A}'} + \bar{B}'^2 \right). \quad (\text{П5.33})$$

Как и в предыдущем случае, выражения (П5.32) и (П5.33) лишь приближенны, когда ряд (П5.31) не бесконечен.

**Эмпирические соотношения.** Для оценки значений второго вириального коэффициента, а также при интерполяции иногда удобно использовать приближенные формулы, выражающие  $B$  как функцию температуры:

$$\frac{B}{V_{\text{кр}}} = 0,438 - 0,881 \frac{T_{\text{кр}}}{T} - 0,757 \left( \frac{T_{\text{кр}}}{T} \right)^2 \quad (\text{П5.34})$$

или

$$\frac{B}{V_{\text{кр}}} = 0,461 - 1,158 \frac{T_{\text{кр}}}{T} - 0,503 \left( \frac{T_{\text{кр}}}{T} \right)^3. \quad (\text{П5.35})$$

Как формула (П5.34), предложенная Стокмейером и Битти [3870], так и формула (П5.35), предложенная Битти и Бриджманом [703] для неполярных газов в области температур выше критической, дают совпадающие значения вторых вириальных коэффициентов. Для оценки значений  $B$  при температурах ниже критической часто применяется известное уравнение Бертоло

$$\frac{Bp_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{9}{128} \left[ 1 - 6 \left( \frac{T_{\text{кр}}}{T} \right)^2 \right]. \quad (\text{П5.36})$$

Подставляя в это уравнение для  $\frac{p_{кр} \cdot V_{кр}}{RT_{кр}}$  значение 0,282, что справедливо для довольно широкого круга соединений [1590, 1879, 2547], получаем

$$B = V_{кр} \left[ 0,25 - 1,5 \left( \frac{T_{кр}}{T} \right)^2 \right]. \quad (\text{П5.37})$$

Как указывают Фокс и Ламберт [1590], это уравнение достаточно точно. Значения  $B$  для неполярных паров, вычисленные по приведенным выше уравнениям, хорошо согласуются с экспериментальными значениями  $B$  в интервале значений приведенной температуры  $\frac{T}{T_{кр}}$  от 0,6 до 1,0. Значения  $-B$  полярных паров, вычисленные из критических постоянных по уравнению (П5.36), всегда оказываются значительно меньше экспериментальных. Если это отклонение обусловлено небольшой степенью димеризации, то экспериментальные значения вторых вириальных коэффициентов могут быть представлены в виде

$$B_{полн} = B + B_g, \quad (\text{П5.38})$$

где  $B$  — значение, вычисляемое по уравнению (П5.36), а  $B_g$  — величина, представляющая влияние обратимой димеризации. Значение этой величины  $B_g$  может быть вычислено по формуле [2550]

$$B_g = -\frac{RT}{K_p}, \quad (\text{П5.39})$$

где  $K_p$  — константа диссоциации димера.

**Теоретический расчет вириальных коэффициентов.** Классическая статистическая механика [2082] дает следующие выражения для второго и третьего вириальных коэффициентов:

$$B(T) = -\frac{N}{4} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi f_{12} \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d(\varphi_2 - \varphi_1) r_{12}^2 dr_{12}, \quad (\text{П5.40})$$

$$C(T) = -\frac{8\pi^2 N^2}{3} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (\text{П5.41})$$

(по всем  $r_{12}, r_{13}, r_{23}$ , образующим треугольник), где  $f_{ij} = e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} - 1$ ,  $U$  — потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия (межмолекулярный потенциал),  $N$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана,  $r_{ij}$  — расстояние между молекулами  $i$  и  $j$ .

В настоящее время известен ряд различных типов межмолекулярных потенциалов (Букингема (6—exp), Букингема—Корнера, Стокмейера, Леннарда-Джонса и т. п.).

При вычислении вириальных коэффициентов неполярных газов часто используется межмолекулярный потенциал (6—12) Леннарда-Джонса<sup>1</sup>

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{П5.42})$$

где  $\varepsilon$  — минимальная потенциальная энергия взаимодействия молекул газа, соответствующая состоянию равновесия,  $\sigma$  — диаметр столкновения молекулы.

<sup>1</sup> Некоторые расчеты вириальных коэффициентов были предприняты для потенциалов Леннарда-Джонса с показателем степени отталкивания, не равным 12. Поскольку в результате многочисленных исследований было найдено, что двенадцатая степень приводит для многих веществ к лучшему согласию с экспериментальными значениями второго вириального коэффициента и коэффициента Джоуля — Томсона, то в данном Приложении будут даны результаты только для потенциала (6—12) Леннарда-Джонса. Однако для гелия, ртути и некоторых других веществ может оказаться несколько лучшим потенциал (6—9) Леннарда-Джонса. Расчеты второго вириального коэффициента методом перфорированных карт для потенциала (6—9) Леннарда-Джонса в интервале значений  $kT/\varepsilon$  от 0,5 до 100 были сделаны в работе Эпштейна и Хибберта [1485а]. Третий вириальный коэффициент для потенциала (6—9) рассчитан в работе Кихара [2397].

Второй вириальный коэффициент неполярных газов и его производная по  $T^*$ 

| $T^*$ | $B^*$       | $T^* \frac{dB^*}{dT^*}$ | $T^*$ | $B^*$       | $T^* \frac{dB^*}{dT^*}$ |
|-------|-------------|-------------------------|-------|-------------|-------------------------|
| 0,30  | -27,880581  | 76,607256               | 2,70  | -0,22358626 | 1,1000353               |
| 0,35  | -18,754895  | 45,247713               | 2,80  | -0,18450728 | 1,0494802               |
| 0,40  | -13,798835  | 30,267080               | 2,90  | -0,14850215 | 1,0029572               |
| 0,45  | -10,754975  | 21,989482               | 3,00  | -0,11523390 | 0,9600031               |
| 0,50  | -8,720205   | 16,923690               | 3,10  | -0,08441245 | 0,9202229               |
| 0,55  | -7,2740858  | 13,582156               | 3,20  | -0,05578696 | 0,8832774               |
| 0,60  | -6,1979708  | 11,248849               | 3,30  | -0,02913997 | 0,8488746               |
| 0,65  | -5,3681918  | 9,5455096               | 3,40  | -0,00428086 | 0,8167606               |
| 0,70  | -4,7100370  | 8,2571145               | 3,50  | +0,01895684 | 0,7867145               |
| 0,75  | -4,1759283  | 7,2540135               | 3,60  | 0,04072012  | 0,7585430               |
| 0,80  | -3,7342254  | 6,4541400               | 3,70  | 0,06113882  | 0,7320758               |
| 0,85  | -3,3631193  | 5,8034061               | 3,80  | 0,08032793  | 0,7071630               |
| 0,90  | -3,0471143  | 5,2649184               | 3,90  | 0,09839014  | 0,6836715               |
| 0,95  | -2,7749102  | 4,8127607               | 4,00  | 0,11541691  | 0,6614830               |
| 1,00  | -2,5380814  | 4,4282616               | 4,10  | 0,13149021  | 0,6404922               |
| 1,05  | -2,3302208  | 4,0976659               | 4,20  | 0,14668372  | 0,6206045               |
| 1,10  | -2,1463742  | 3,8106421               | 4,30  | 0,16106381  | 0,6017352               |
| 1,15  | -1,9826492  | 3,5592925               | 4,40  | 0,17469039  | 0,5838082               |
| 1,20  | -1,8359492  | 3,3374893               | 4,50  | 0,18761774  | 0,5667545               |
| 1,25  | -1,7037784  | 3,1404074               | 4,60  | 0,19989511  | 0,5505118               |
| 1,30  | -1,5841047  | 2,9642040               | 4,70  | 0,21156728  | 0,5350237               |
| 1,35  | -1,4752571  | 2,8057826               | 4,80  | 0,22267507  | 0,5202387               |
| 1,40  | -1,3758479  | 2,6626207               | 4,90  | 0,23325577  | 0,5061101               |
| 1,45  | -1,2847160  | 2,5326459               | 5,0   | 0,24334351  | 0,4925951               |
| 1,50  | -1,2008832  | 2,4141403               | 6,0   | 0,32390437  | 0,3839722               |
| 1,55  | -1,1235183  | 2,3056683               | 7,0   | 0,37608846  | 0,3082566               |
| 1,60  | -1,0519115  | 2,2060215               | 8,0   | 0,41343396  | 0,2524801               |
| 1,65  | -0,98545337 | 2,1141772               | 9,0   | 0,44059784  | 0,2097011               |
| 1,70  | -0,92361639 | 2,0292621               | 10,0  | 0,46087529  | 0,1758670               |
| 1,75  | -0,86594279 | 1,9505276               | 20,0  | 0,52537420  | 0,0286638               |
| 1,80  | -0,81203328 | 1,8773287               | 30,0  | 0,52692546  | -0,0174929              |
| 1,85  | -0,76153734 | 1,8091057               | 40,0  | 0,51857502  | -0,0393115              |
| 1,90  | -0,71444733 | 1,7453722               | 50,0  | 0,50836143  | -0,0516478              |
| 1,95  | -0,66959030 | 1,6857016               | 60,0  | 0,49821261  | -0,0593621              |
| 2,00  | -0,62762535 | 1,6297207               | 70,0  | 0,48865069  | -0,0645039              |
| 2,10  | -0,55063308 | 1,5275444               | 80,0  | 0,47979009  | -0,0680819              |
| 2,20  | -0,48170997 | 1,4366294               | 90,0  | 0,47161504  | -0,0706470              |
| 2,30  | -0,41967761 | 1,3552188               | 100,0 | 0,46406948  | -0,0725244              |
| 2,40  | -0,36357566 | 1,2819016               | 200,0 | 0,41143168  | -0,0775400              |
| 2,50  | -0,31261340 | 1,2155320               | 300,0 | 0,38012787  | -0,0765245              |
| 2,60  | -0,26613345 | 1,1551691               | 400,0 | 0,35835117  | -0,0747534              |

Вириальные коэффициенты полярных газов могут быть вычислены на основании межмолекулярного потенциала Стокмейера:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \varphi_2 - \varphi_1) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu}{r^2} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)].$$

(П5.43)

Третий вириальный коэффициент неполярных газов и его производная по  $T^*$ 

| $T^*$ | $C^*$    | $T^* \frac{dC^*}{dT^*}$ | $T^*$ | $C^*$   | $T^* \frac{dC^*}{dT^*}$ |
|-------|----------|-------------------------|-------|---------|-------------------------|
| 0,70  | -3,37664 | 28,68                   | 3,10  | 0,34842 | -0,1148                 |
| 0,75  | -1,79197 | 18,05                   | 3,20  | 0,34491 | -0,1060                 |
| 0,80  | -0,84953 | 11,60                   | 3,30  | 0,34177 | -0,09826                |
| 0,85  | -0,27657 | 7,561                   | 3,40  | 0,33894 | -0,09133                |
| 0,90  | +0,07650 | 4,953                   | 3,50  | 0,33638 | -0,08510                |
| 0,95  | 0,29509  | 3,234                   | 3,60  | 0,33407 | -0,07963                |
| 1,00  | 0,42966  | 2,078                   | 3,70  | 0,33196 | -0,07462                |
| 1,05  | 0,51080  | 1,292                   | 3,80  | 0,33002 | -0,07024                |
| 1,10  | 0,55762  | 0,7507                  | 3,90  | 0,32825 | -0,06634                |
| 1,15  | 0,58223  | 0,3760                  | 4,00  | 0,32662 | -0,06286                |
| 1,20  | 0,59240  | +0,1159                 | 4,10  | 0,32510 | -0,05989                |
| 1,25  | 0,59326  | -0,0646                 | 4,20  | 0,32369 | -0,05709                |
| 1,30  | 0,58815  | -0,1889                 | 4,30  | 0,32238 | -0,05458                |
| 1,35  | 0,57933  | -0,2731                 | 4,40  | 0,32115 | -0,05237                |
| 1,40  | 0,56831  | -0,3288                 | 4,50  | 0,32000 | -0,05040                |
| 1,45  | 0,55611  | -0,3641                 | 4,60  | 0,31891 | -0,04865                |
| 1,50  | 0,54339  | -0,3845                 | 4,70  | 0,31788 | -0,04712                |
| 1,55  | 0,53059  | -0,3943                 | 4,80  | 0,31690 | -0,04579                |
| 1,60  | 0,51803  | -0,3963                 | 4,90  | 0,31596 | -0,04461                |
| 1,65  | 0,50587  | -0,3929                 | 5,00  | 0,31508 | -0,04359                |
| 1,70  | 0,49425  | -0,3858                 | 6,0   | 0,30771 | -0,03893                |
| 1,75  | 0,48320  | -0,3759                 | 7,0   | 0,30166 | -0,03989                |
| 1,80  | 0,47277  | -0,3643                 | 8,0   | 0,29618 | -0,04231                |
| 1,85  | 0,46296  | -0,3516                 | 9,0   | 0,29103 | -0,04529                |
| 1,90  | 0,45376  | -0,3382                 | 10,0  | 0,28610 | -0,04825                |
| 1,95  | 0,44515  | -0,3245                 | 20,0  | 0,24643 | -0,06437                |
| 2,00  | 0,43710  | -0,3109                 | 30,0  | 0,21954 | -0,06753                |
| 2,10  | 0,42260  | -0,2840                 | 40,0  | 0,20012 | -0,06714                |
| 2,20  | 0,40999  | -0,2588                 | 50,0  | 0,18529 | -0,06566                |
| 2,30  | 0,39900  | -0,2355                 | 60,0  | 0,17347 | -0,06388                |
| 2,40  | 0,38943  | -0,2142                 | 70,0  | 0,16376 | -0,06203                |
| 2,50  | 0,38108  | -0,1950                 | 80,0  | 0,15560 | -0,06025                |
| 2,60  | 0,37378  | -0,1777                 | 90,0  | 0,14860 | -0,05857                |
| 2,70  | 0,36737  | -0,1621                 | 100,0 | 0,14251 | -0,05700                |
| 2,80  | 0,36173  | -0,1482                 | 200,0 | 0,10679 | -0,04599                |
| 2,90  | 0,35675  | -0,1352                 | 300,0 | 0,08943 | -0,03970                |
| 3,00  | 0,35234  | -0,1247                 | 400,0 | 0,07862 | -0,03551                |

Здесь  $\epsilon$  и  $\sigma$  имеют такой же физический смысл, что и в случае потенциала Леннарда-Джонса,  $\mu$  — дипольный момент,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы, образованные диполями с линией, соединяющей центры диполей, а  $\varphi_2 - \varphi_1$  — угол между плоскостями, проходящими через линию центров и оси диполей.

Помимо этих двух потенциальных функций, для вычисления вириальных коэффициентов применяются также и другие типы межмолекулярных потенциалов. Подробный обзор различных типов межмолекулярных потенциалов приведен в книге Хершфельдера, Кертисса и Бэрда [2082]. В настоящем Справочнике вириальные коэффициенты неполярных газов вычислялись с применением межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса (6—12).

Второй вириальный коэффициент

| T*   | t*       |          |          |          |          |          |          |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|      | 0,1      | 0,2      | 0,3      | 0,4      | 0,5      | 0,6      | 0,7      |
| 0,30 | -31,129  | -42,968  | -72,01   |          |          |          |          |
| 0,35 | -20,355  | -25,879  | -38,07   | -64,11   |          |          |          |
| 0,40 | -14,717  | -17,777  | -24,090  | -36,28   | -60,4    |          |          |
| 0,45 | -11,339  | -13,241  | -16,985  | -23,733  | -35,92   | -58,8    |          |
| 0,50 | -9,1199  | -10,401  | -12,841  | -17,026  | -24,11   | -36,36   | -59,0    |
| 0,55 | -7,5631  | -8,4786  | -10,181  | -12,996  | -17,53   | -24,91   | -37,3    |
| 0,60 | -6,4159  | -7,1001  | -8,3495  | -10,360  | -13,477  | -18,33   | -26,0    |
| 0,65 | -5,5381  | -6,0677  | -7,0213  | -8,5234  | -10,789  | -14,185  | -19,34   |
| 0,70 | -4,8460  | -5,2675  | -6,0183  | -7,1813  | -8,8965  | -11,394  | -15,05   |
| 0,75 | -4,2871  | -4,6304  | -5,2364  | -6,1627  | -7,5043  | -9,413   | -12,13   |
| 0,80 | -3,8268  | -4,1116  | -4,6110  | -5,3659  | -6,4433  | -7,9476  | -10,040  |
| 0,85 | -3,4414  | -3,6815  | -4,1000  | -4,7271  | -5,6113  | -6,8267  | -8,486   |
| 0,90 | -3,1142  | -3,3193  | -3,6758  | -4,2045  | -4,9432  | -5,9457  | -7,292   |
| 0,95 | -2,8330  | -3,0103  | -3,3166  | -3,7695  | -4,3961  | -5,2373  | -6,3523  |
| 1,00 | -2,5889  | -2,7437  | -3,0102  | -3,4021  | -3,9406  | -4,6567  | -5,5953  |
| 1,05 | -2,3750  | -2,5114  | -2,7455  | -3,0881  | -3,5559  | -4,1732  | -4,9744  |
| 1,10 | -2,1862  | -2,3072  | -2,5145  | -2,8167  | -3,2271  | -3,7649  | -4,4572  |
| 1,15 | -2,0183  | -2,1265  | -2,3113  | -2,5799  | -2,9430  | -3,4160  | -4,0203  |
| 1,20 | -1,8680  | -1,9653  | -2,1312  | -2,3716  | -2,6952  | -3,1146  | -3,6471  |
| 1,25 | -1,7328  | -1,8208  | -1,9706  | -2,1870  | -2,4773  | -2,8519  | -3,3249  |
| 1,30 | -1,6105  | -1,6905  | -1,8264  | -2,0223  | -2,2844  | -2,6211  | -3,0442  |
| 1,35 | -1,4994  | -1,5724  | -1,6963  | -1,8746  | -2,1124  | -2,4168  | -2,7976  |
| 1,40 | -1,3980  | -1,4649  | -1,5784  | -1,7413  | -1,9581  | -2,2348  | -2,5795  |
| 1,45 | -1,3051  | -1,3667  | -1,4710  | -1,6502  | -1,8190  | -2,0717  | -2,3854  |
| 1,50 | -1,2197  | -1,2766  | -1,3728  | -1,5106  | -1,6931  | -1,9247  | -2,2115  |
| 1,55 | -1,1410  | -1,1937  | -1,2827  | -1,4101  | -1,5785  | -1,7917  | -2,0549  |
| 1,60 | -1,0681  | -1,1171  | -1,1998  | -1,3179  | -1,4738  | -1,6708  | -1,9133  |
| 1,65 | -1,0006  | -1,0462  | -1,1232  | -1,2330  | -1,3778  | -1,5604  | -1,7846  |
| 1,70 | -0,93775 | -0,98038 | -1,0523  | -1,1547  | -1,2896  | -1,4594  | -1,6674  |
| 1,75 | -0,87917 | -0,91908 | -0,98633 | -1,0821  | -1,2079  | -1,3662  | -1,5597  |
| 1,80 | -0,82445 | -0,86190 | -0,92498 | -1,0147  | -1,1325  | -1,2804  | -1,4610  |
| 1,85 | -0,77322 | -0,80844 | -0,86772 | -0,95197 | -1,0625  | -1,2011  | -1,3699  |
| 1,90 | -0,72516 | -0,75834 | -0,81417 | -0,89345 | -0,99736 | -1,1275  | -1,2858  |
| 1,95 | -0,67998 | -0,71130 | -0,76398 | -0,83873 | -0,93662 | -1,0590  | -1,2078  |
| 2,00 | -0,63745 | -0,66707 | -0,71686 | -0,78747 | -0,87985 | -0,99526 | -1,1353  |
| 2,10 | -0,55947 | -0,58607 | -0,63076 | -0,69408 | -0,77679 | -0,87993 | -1,0048  |
| 2,20 | -0,48969 | -0,51373 | -0,55409 | -0,61121 | -0,68573 | -0,77850 | -0,89060 |
| 2,30 | -0,42693 | -0,44877 | -0,48540 | -0,53721 | -0,60472 | -0,68865 | -0,78989 |
| 2,40 | -0,37020 | -0,39012 | -0,42354 | -0,47076 | -0,53224 | -0,60856 | -0,70049 |
| 2,50 | -0,31868 | -0,33695 | -0,36576 | -0,41079 | -0,46702 | -0,53676 | -0,62063 |
| 2,60 | -0,27172 | -0,28852 | -0,31668 | -0,35642 | -0,40807 | -0,47205 | -0,54292 |
| 2,70 | -0,22875 | -0,24426 | -0,27025 | -0,30692 | -0,35453 | -0,41347 | -0,48420 |
| 2,80 | -0,18929 | -0,20366 | -0,22774 | -0,26167 | -0,30572 | -0,36020 | -0,42552 |
| 2,90 | -0,15295 | -0,16630 | -0,18867 | -0,22018 | -0,26106 | -0,31159 | -0,37210 |
| 3,00 | -0,11937 | -0,13182 | -0,15266 | -0,18200 | -0,22005 | -0,26705 | -0,32330 |
| 3,10 | -0,08828 | -0,09991 | -0,11937 | -0,14677 | -0,18229 | -0,22612 | -0,27854 |
| 3,20 | -0,05941 | -0,07030 | -0,08852 | -0,11417 | -0,14740 | -0,18839 | -0,23738 |

| t*       |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8      | 0,9      | 1,0      | 1,1      | 1,2      | 1,3      | 1,4      | 1,5      |
| —58,8    |          |          |          |          |          |          |          |
| —38,5    | —59,7    |          |          |          |          |          |          |
| —27,3    | —40,0    |          |          |          |          |          |          |
| —20,50   | —28,8    | —41,8    |          |          |          |          |          |
| —16,05   | —21,78   | —30,4    | —43,5    |          |          |          |          |
| —12,973  | —17,14   | —23,2    | —32,0    | —45,8    |          |          |          |
| —10,759  | —13,90   | —18,4    | —24,7    | —34,4    | —47,0    |          |          |
| —9,103   | —11,612  | —14,92   | —19,61   | —26,3    | —35,7    | —50,3    |          |
| —7,828   | —9,790   | —12,42   | —16,00   | —21,0    | —27,9    | —37,8    | —52,0    |
| —6,820   | —8,440   | —10,54   | —13,36   | —17,2    | —22,3    | —29,8    | —40,0    |
| —6,008   | —7,349   | —9,08    | —11,35   | —14,3    | —18,4    | —24,3    | —31,0    |
| —5,3413  | —6,4696  | —7,915   | —9,780   | —12,21   | —15,42   | —19,6    | —25,4    |
| —4,7855  | —5,7520  | —6,976   | —8,534   | —10,53   | —13,13   | —16,5    | —21,1    |
| —4,3161  | —5,1537  | —6,203   | —7,524   | —9,20    | —11,34   | —14,1    | —17,7    |
| —3,9152  | —4,6483  | —5,559   | —6,693   | —8,11    | —9,90    | —12,2    | —15,1    |
| —3,5690  | —4,2164  | —5,014   | —5,998   | —7,21    | —8,74    | —10,7    | —13,1    |
| —3,2676  | —3,8438  | —4,5484  | —5,4111  | —6,471   | —7,780   | —9,41    | —11,46   |
| —3,0030  | —3,5193  | —4,1466  | —4,9092  | —5,839   | —6,976   | —8,38    | —10,12   |
| —2,7691  | —3,2345  | —3,7970  | —4,4762  | —5,298   | —6,296   | —7,51    | —9,00    |
| —2,5609  | —2,9829  | —3,4963  | —4,0994  | —4,831   | —5,714   | —6,78    | —8,08    |
| —2,3745  | —2,7591  | —3,2192  | —3,7688  | —4,426   | —5,212   | —6,15    | —7,29    |
| —2,2069  | —2,5589  | —2,9783  | —3,4768  | —4,069   | —4,774   | —5,612   | —6,612   |
| —2,0554  | —2,3788  | —2,7629  | —3,2173  | —3,7548  | —4,3909  | —5,145   | —6,045   |
| —1,9180  | —2,2165  | —2,5697  | —2,9860  | —3,4760  | —4,0532  | —4,735   | —5,541   |
| —1,7923  | —2,0685  | —2,3943  | —2,7770  | —3,2256  | —3,7517  | —4,370   | —5,097   |
| —1,6775  | —1,9340  | —2,2357  | —2,5889  | —3,0014  | —3,4831  | —4,046   | —4,706   |
| —1,5720  | —1,8110  | —2,0912  | —2,4183  | —2,7990  | —3,2419  | —3,758   | —4,359   |
| —1,4749  | —1,6981  | —1,9591  | —2,2630  | —2,6156  | —3,0244  | —3,498   | —4,049   |
| —1,3852  | —1,5941  | —1,8380  | —2,1211  | —2,4487  | —2,8273  | —3,265   | —3,771   |
| —1,3021  | —1,4982  | —1,7265  | —1,9910  | —2,2963  | —2,6479  | —3,053   | —3,520   |
| —1,1531  | —1,3268  | —1,5285  | —1,7610  | —2,0282  | —2,3342  | —2,6846  | —3,0857  |
| —1,0234  | —1,1785  | —1,3580  | —1,5643  | —1,8002  | —2,0693  | —2,3758  | —2,7248  |
| —0,90957 | —1,0490  | —1,2100  | —1,3943  | —1,6044  | —1,8431  | —2,1138  | —2,4204  |
| —0,80895 | —0,93509 | —1,0803  | —1,2461  | —1,4345  | —1,6479  | —1,8889  | —2,1606  |
| —0,71944 | —0,83413 | —0,96584 | —1,1159  | —1,2860  | —1,4780  | —1,6940  | —1,9368  |
| —0,63934 | —0,74412 | —0,86421 | —1,0008  | —1,1551  | —1,3289  | —1,5239  | —1,7423  |
| —0,56729 | —0,66342 | —0,77343 | —0,89828 | —1,0391  | —1,1972  | —1,3742  | —1,5719  |
| —0,50216 | —0,59072 | —0,69191 | —0,80654 | —0,93559 | —1,0802  | —1,2416  | —1,4215  |
| —0,44304 | —0,52492 | —0,61833 | —0,72400 | —0,84275 | —0,97554 | —1,1235  | —1,2879  |
| —0,38917 | —0,46511 | —0,55165 | —0,64940 | —0,75908 | —0,88152 | —1,0177  | —1,1687  |
| —0,33989 | —0,41054 | —0,49096 | —0,58168 | —0,68333 | —0,79663 | —0,92240 | —1,0616  |
| —0,29466 | —0,36057 | —0,43552 | —0,51998 | —0,61449 | —0,71967 | —0,83625 | —0,96505 |

| T*    | t*       |          |          |          |          |          |          |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|       | 0,1      | 0,2      | 0,3      | 0,4      | 0,5      | 0,6      | 0,7      |
| 3,30  | -0,03254 | -0,04277 | -0,05986 | -0,08393 | -0,11509 | -0,15351 | -0,19940 |
| 3,40  | -0,00748 | -0,01710 | -0,03318 | -0,05580 | -0,08509 | -0,12118 | -0,16427 |
| 3,50  | +0,01594 | +0,00688 | -0,00828 | -0,02959 | -0,05717 | -0,09115 | -0,13169 |
| 3,60  | 0,03787  | 0,02931  | +0,04501 | -0,00511 | -0,03113 | -0,06318 | -0,10140 |
| 3,70  | 0,05844  | 0,05035  | 0,03682  | +0,01780 | -0,00680 | -0,03708 | -0,07318 |
| 3,80  | 0,07778  | 0,07011  | 0,05729  | 0,03928  | +0,01598 | -0,01268 | -0,04684 |
| 3,90  | 0,09597  | 0,08869  | 0,07653  | 0,05944  | 0,03736  | +0,01018 | -0,02219 |
| 4,00  | 0,11312  | 0,10620  | 0,09465  | 0,07841  | 0,05744  | 0,03163  | +0,00091 |
| 4,10  | 0,12930  | 0,12272  | 0,11173  | 0,09628  | 0,07633  | 0,05180  | 0,02259  |
| 4,20  | 0,14460  | 0,13833  | 0,12786  | 0,11314  | 0,09414  | 0,07078  | 0,04298  |
| 4,30  | 0,15907  | 0,15309  | 0,14310  | 0,12907  | 0,11095  | 0,08868  | 0,06218  |
| 4,40  | 0,17279  | 0,16708  | 0,15754  | 0,14414  | 0,12684  | 0,10558  | 0,08029  |
| 4,50  | 0,18580  | 0,18034  | 0,17122  | 0,15841  | 0,14187  | 0,12155  | 0,09740  |
| 4,60  | 0,19815  | 0,19293  | 0,18420  | 0,17194  | 0,15611  | 0,13668  | 0,11357  |
| 4,70  | 0,20990  | 0,20489  | 0,19652  | 0,18478  | 0,16962  | 0,15101  | 0,12888  |
| 4,80  | 0,22107  | 0,21627  | 0,20825  | 0,19699  | 0,18245  | 0,16461  | 0,14340  |
| 4,90  | 0,23172  | 0,22711  | 0,21941  | 0,20860  | 0,19465  | 0,17752  | 0,15718  |
| 5,0   | 0,24187  | 0,23744  | 0,23004  | 0,21965  | 0,20625  | 0,18980  | 0,17026  |
| 6,0   | 0,32187  | 0,31877  | 0,31360  | 0,30634  | 0,29699  | 0,28552  | 0,27191  |
| 7,0   | 0,37532  | 0,37302  | 0,36918  | 0,36380  | 0,35687  | 0,34838  | 0,33832  |
| 8,0   | 0,41284  | 0,41106  | 0,40809  | 0,40393  | 0,39857  | 0,39201  | 0,38424  |
| 9,0   | 0,44012  | 0,43870  | 0,43633  | 0,43301  | 0,42873  | 0,42349  | 0,41729  |
| 10,0  | 0,46049  | 0,45932  | 0,45738  | 0,45466  | 0,45116  | 0,44687  | 0,44179  |
| 20,0  | 0,52527  | 0,52495  | 0,52441  | 0,52367  | 0,52271  | 0,52153  | 0,52014  |
| 30,0  | 0,52687  | 0,52672  | 0,52647  | 0,52611  | 0,52566  | 0,52510  | 0,52444  |
| 40,0  | 0,51854  | 0,51845  | 0,51830  | 0,51809  | 0,51782  | 0,51749  | 0,51710  |
| 50,0  | 0,50834  | 0,50828  | 0,50818  | 0,50804  | 0,50876  | 0,50764  | 0,50738  |
| 60,0  | 0,49820  | 0,49815  | 0,49808  | 0,49798  | 0,49785  | 0,49769  | 0,49750  |
| 70,0  | 0,48864  | 0,48861  | 0,48855  | 0,48847  | 0,48838  | 0,48826  | 0,48811  |
| 80,0  | 0,47978  | 0,47976  | 0,47971  | 0,47965  | 0,47957  | 0,47948  | 0,47937  |
| 90,0  | 0,47161  | 0,47159  | 0,47155  | 0,47150  | 0,47144  | 0,47136  | 0,47127  |
| 100,0 | 0,46406  | 0,46405  | 0,46402  | 0,46398  | 0,46392  | 0,46386  | 0,46379  |
| 200,0 | 0,41143  | 0,41142  | 0,41142  | 0,41140  | 0,41139  | 0,41137  | 0,41135  |
| 300,0 | 0,38013  | 0,38012  | 0,38012  | 0,38011  | 0,38011  | 0,38010  | 0,38009  |
| 400,0 | 0,35835  | 0,35835  | 0,35835  | 0,35834  | 0,35834  | 0,35833  | 0,35833  |

Выбор этой потенциальной функции обусловлен тем, что многочисленные эксперименты показали хорошее соответствие между значениями вириальных коэффициентов, вычисленными при помощи потенциала Леннарда-Джонса, и значениями, полученными непосредственно из опыта для многих неполярных молекул. Необходимо, правда, иметь в виду, что применение потенциальной функции с параметрами  $\epsilon$  и  $\sigma$ , определенными из экспериментальных значений второго вириального коэффициента, полученных при низких температурах, для вычисления значений вириальных коэффициентов при высоких температурах в общем случае незаконно и может привести к значительным ошибкам. Вычисление вириальных коэффициентов по силовым постоянным межмолекулярного потенциала, полученным из измерений вязкости, диффузии или теплопроводности, в ряде случаев также может привести к

Таблица 313 (окончание)

| $t^*$    |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8      | 0,9      | 1,0      | 1,1      | 1,2      | 1,3      | 1,4      | 1,5      |
| -0,25302 | -0,31468 | -0,38472 | -0,46355 | -0,55167 | -0,64962 | -0,75801 | -0,87758 |
| -0,21459 | -0,27239 | -0,33800 | -0,41179 | -0,49417 | -0,58562 | -0,68671 | -0,79805 |
| -0,17900 | -0,23332 | -0,29493 | -0,36445 | -0,44135 | -0,52697 | -0,62149 | -0,72546 |
| -0,14598 | -0,19713 | -0,25510 | -0,32018 | -0,39270 | -0,47305 | -0,56164 | -0,65899 |
| -0,11527 | -0,16352 | -0,21818 | -0,27949 | -0,34776 | -0,42333 | -0,50657 | -0,59792 |
| -0,08664 | -0,13225 | -0,18388 | -0,24176 | -0,30615 | -0,37736 | -0,45574 | -0,54166 |
| -0,05989 | -0,10308 | -0,15193 | -0,20667 | -0,26752 | -0,33476 | -0,40870 | -0,48968 |
| -0,03486 | -0,07582 | -0,12213 | -0,17397 | -0,23158 | -0,29519 | -0,36507 | -0,44155 |
| -0,01140 | -0,05030 | -0,09426 | -0,14345 | -0,19807 | -0,25834 | -0,32451 | -0,39687 |
| +0,01064 | -0,02636 | -0,06815 | -0,11490 | -0,16677 | -0,22397 | -0,28673 | -0,35530 |
| 0,03137  | -0,00387 | -0,04366 | -0,08814 | -0,13747 | -0,19184 | -0,25145 | -0,31654 |
| 0,05089  | +0,01729 | -0,02064 | -0,06302 | -0,11000 | -0,16175 | -0,21846 | -0,28033 |
| 0,06932  | 0,03723  | +0,00103 | -0,03941 | -0,08421 | -0,13353 | -0,18755 | -0,24645 |
| 0,08672  | 0,05605  | 0,02145  | -0,01717 | -0,05995 | -0,10702 | -0,15854 | -0,21469 |
| 0,10318  | 0,07383  | 0,04073  | +0,00380 | -0,03709 | -0,08207 | -0,13127 | -0,18486 |
| 0,11877  | 0,09065  | 0,05896  | 0,02360  | -0,01554 | -0,05856 | -0,10560 | -0,15681 |
| 0,13355  | 0,10659  | 0,07620  | 0,04232  | +0,00483 | -0,03637 | -0,08140 | -0,13039 |
| 0,14758  | 0,12170  | 0,09255  | 0,06004  | 0,02409  | -0,01540 | -0,05855 | -0,10548 |
| 0,25614  | 0,23818  | 0,21799  | 0,19554  | 0,17077  | +0,14364 | +0,11409 | +0,08206 |
| 0,32667  | 0,31341  | 0,29853  | 0,28199  | 0,26379  | 0,24389  | 0,22225  | 0,19885  |
| 0,37524  | 0,36502  | 0,35355  | 0,34082  | 0,32682  | 0,31154  | 0,29494  | 0,27702  |
| 0,41012  | 0,40197  | 0,39283  | 0,38270  | 0,37157  | 0,35942  | 0,34625  | 0,33203  |
| 0,43593  | 0,42927  | 0,42180  | 0,41353  | 0,40444  | 0,39453  | 0,38379  | 0,37221  |
| 0,51854  | 0,51672  | 0,51468  | 0,51243  | 0,50996  | 0,50728  | 0,50438  | 0,50125  |
| 0,52367  | 0,52281  | 0,52184  | 0,52077  | 0,51960  | 0,51833  | 0,51695  | 0,51547  |
| 0,51665  | 0,51613  | 0,51556  | 0,51493  | 0,51423  | 0,51348  | 0,51266  | 0,51179  |
| 0,50707  | 0,50673  | 0,50635  | 0,50593  | 0,50546  | 0,50496  | 0,50441  | 0,50383  |
| 0,49729  | 0,49704  | 0,49676  | 0,49646  | 0,49613  | 0,49576  | 0,49537  | 0,49495  |
| 0,48795  | 0,48776  | 0,48755  | 0,48732  | 0,48707  | 0,48679  | 0,48650  | 0,48618  |
| 0,47924  | 0,47909  | 0,47893  | 0,47874  | 0,47854  | 0,47833  | 0,47810  | 0,47784  |
| 0,47117  | 0,47105  | 0,47091  | 0,47077  | 0,47061  | 0,47043  | 0,47024  | 0,47004  |
| 0,46370  | 0,46360  | 0,46349  | 0,46337  | 0,46323  | 0,46309  | 0,46293  | 0,46276  |
| 0,41132  | 0,41129  | 0,41126  | 0,41123  | 0,41119  | 0,41115  | 0,41110  | 0,41105  |
| 0,38008  | 0,38006  | 0,38005  | 0,38003  | 0,38001  | 0,37999  | 0,37997  | 0,37994  |
| 0,35832  | 0,35831  | 0,35830  | 0,35829  | 0,35828  | 0,35827  | 0,35825  | 0,35824  |

значениям, существенно отличающимся от экспериментальных. Многие авторы [539, 540, 541, 543, 544, 2801] считают, что наиболее надежной межмолекулярной потенциальной функцией для высоких температур является потенциальная функция, рассчитанная из опытов по рассеянию в молекулярных пучках. К сожалению, такой расчет потенциальных функций встречает значительные трудности, и в настоящее время подобные вычисления проведены только для нескольких наиболее простых атомных систем. Как показали Амдер и Росс [544], различие в значениях вторых вириальных коэффициентов, вычисленных при помощи различных межмолекулярных потенциалов, при температурах до 6000° К не превышает 20%. Кроме того, хотя ошибка в определении вириальных коэффициентов возрастает с увеличением температуры, но одновременно (при постоянном давлении) уменьшается относительная величина

поправки на неидеальность к термодинамическим функциям. Эти два обстоятельства позволяют использовать межмолекулярный потенциал Леннарда-Джонса со значениями силовых постоянных, найденных при температурах 300—700° К, для расчета вириальных коэффициентов при температурах вплоть до 6000° К.

Как было показано выше, второй и третий вириальные коэффициенты могут быть вычислены на основании уравнений (П5.40) и (П5.41). В общем случае решение уравнений (П5.40) и (П5.41) можно представить [2082] в виде

$$B(T) = b_0 B^*, \quad (\text{П5.44})$$

$$C(T) = b_0^2 C^*, \quad (\text{П5.45})$$

где  $b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$ , а  $B^*$  и  $C^*$  — функции  $\frac{kT}{\epsilon}$  для неполярных газов и функции  $\frac{kT}{\epsilon}$  и  $t^* = \frac{\mu^2}{\sqrt{8\epsilon\sigma^3}}$  в случае полярных газов. Величины  $b_0$ ,  $\frac{\epsilon}{k}$  и  $t^*$  обычно называются силовыми постоянными межмолекулярного потенциала. Хершфельдер, Мак-Клур и Уикс [2084] составили таблицы значений  $B^*$  как для неполярных, так и для полярных газов для сравнительно узкого интервала значений  $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ . В более поздних работах [821, 2082, 3543] были вычислены значения функции  $B^*$  для широкого интервала значений  $T^*$ . В настоящем Справочнике в табл. 311 приводятся значения  $B^*$  и его производных для интервала  $T^*$  от 0,30 до 400, вычисленные Бэрдом и Спотцом [821] с использованием межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса.

В табл. 312 приведены значения  $C^*$ , использовавшиеся при вычислении третьих вириальных коэффициентов неполярных газов. Эта таблица взята из работы Бэрда, Спотца и Хершфельдера [822].

Вириальные коэффициенты полярных газов вычислялись при помощи табл. 313 и 314, составленных Роулинсоном [3543].

При вычислении вириальных коэффициентов легких газов ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) необходимо учитывать влияние квантовых эффектов. Как показали Хершфельдер, Кертисс и Бэрд [2082], учет квантовых поправок ко второму вириальному коэффициенту может быть проведен по формуле

$$B^* + \Delta B_{\text{кв}}^* = B^* + \lambda^{*2} B_1^* + \lambda^{*4} B_{11}^* + \dots, \quad (\text{П5.46})$$

где  $\lambda^* = \frac{h}{\sigma \sqrt{m\epsilon}}$  — квантово-механический параметр,  $m$  — масса молекулы,  $h$  — постоянная Планка, а функции  $B_1^*$  и  $B_{11}^*$  определяются уравнениями

$$B_1^* = \sum_{j=0}^{\infty} b_1^{(j)} T^{* - \frac{13+6j}{12}}, \quad (\text{П5.47})$$

$$B_{11}^* = \sum_{j=0}^{\infty} b_{11}^{(j)} T^{* - \frac{23+6j}{12}}. \quad (\text{П5.48})$$

Значения  $b_1^{(j)}$  и  $b_{11}^{(j)}$  приведены в табл. 315, взятой из работы Де-Бура [1280]. В табл. 316 приведены принятые значения квантово-механического параметра  $\lambda^*$  для некоторых легких газов, рассматриваемых в Справочнике.

Третий вириальный коэффициент  $C^*$  для полярных газов

| $T^*$ | $t^*$  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
|       | 0,0    | 0,1    | 0,2    | 0,3    | 0,4    | 0,5    | 0,6    | 0,7    | 0,8    | 1,0    | 1,2    |  |
| 1,0   | 0,4297 | 0,4440 | 0,5304 | 0,740  |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 1,2   | 0,5924 | 0,6177 | 0,7162 | 0,9216 | 1,268  | 1,78   | 2,5    | 3,4    | 4,6    | 7,0    |        |  |
| 1,4   | 0,5683 | 0,5900 | 0,6679 | 0,8221 | 1,075  | 1,451  | 2,0    | 2,7    | 3,7    | 6,3    | 9,0    |  |
| 1,6   | 0,5180 | 0,5351 | 0,5940 | 0,7075 | 0,8899 | 1,158  | 1,53   | 2,03   | 2,69   | 4,72   | 7,0    |  |
| 1,8   | 0,4728 | 0,4861 | 0,5311 | 0,6161 | 0,7507 | 0,9455 | 1,214  | 1,572  | 2,03   | 3,36   | 5,2    |  |
| 2,0   | 0,4371 | 0,4476 | 0,4826 | 0,5478 | 0,6496 | 0,7957 | 0,995  | 1,257  | 1,595  | 2,46   | 4,0    |  |
| 2,5   | 0,3811 | 0,3873 | 0,4076 | 0,4445 | 0,5195 | 0,5807 | 0,6871 | 0,825  | 0,999  | 1,482  | 2,19   |  |
| 3,0   | 0,3523 | 0,3563 | 0,3692 | 0,3924 | 0,4275 | 0,4761 | 0,5403 | 0,6223 | 0,7248 | 1,002  | 1,401  |  |
| 4,0   | 0,3266 | 0,3286 | 0,3350 | 0,3463 | 0,3630 | 0,3859 | 0,4156 | 0,4529 | 0,4986 | 0,6194 | 0,7857 |  |
| 6,0   | 0,3077 | 0,3085 | 0,3109 | 0,3151 | 0,3213 | 0,3296 | 0,3401 | 0,3532 | 0,3690 | 0,4095 | 0,4640 |  |
| 8,0   | 0,2962 | 0,2966 | 0,2978 | 0,3000 | 0,3031 | 0,3072 | 0,3124 | 0,3188 | 0,3265 | 0,3459 | 0,3715 |  |
| 10,0  | 0,2861 | 0,2863 | 0,2871 | 0,2884 | 0,2902 | 0,2926 | 0,2957 | 0,2995 | 0,3039 | 0,3151 | 0,3297 |  |

Таблица 315

Значения коэффициентов  $b_I^j$  и  $b_{II}^j$ 

| $i$ | $b_I^i$               | $b_{II}^i$             | $j$ | $b_I^j$               | $b_{II}^j$             |
|-----|-----------------------|------------------------|-----|-----------------------|------------------------|
| 0   | $8,297 \cdot 10^{-2}$ | $-2,630 \cdot 10^{-3}$ | 7   | $1,10 \cdot 10^{-2}$  | $-5,02 \cdot 10^{-3}$  |
| 1   | $6,11 \cdot 10^{-2}$  | $-9,037 \cdot 10^{-3}$ | 8   | $5,66 \cdot 10^{-3}$  | $-2,941 \cdot 10^{-3}$ |
| 2   | $7,65 \cdot 10^{-2}$  | $-2,549 \cdot 10^{-2}$ | 9   | $2,692 \cdot 10^{-3}$ | $-1,584 \cdot 10^{-3}$ |
| 3   | $6,79 \cdot 10^{-2}$  | $-1,494 \cdot 10^{-2}$ | 10  | $1,237 \cdot 10^{-3}$ | $-8,03 \cdot 10^{-4}$  |
| 4   | $5,903 \cdot 10^{-2}$ | $-1,40 \cdot 10^{-2}$  | 11  | $5,39 \cdot 10^{-3}$  | $-3,839 \cdot 10^{-4}$ |
| 5   | $3,362 \cdot 10^{-2}$ | $-1,12 \cdot 10^{-2}$  | 12  | $2,234 \cdot 10^{-3}$ | $-1,74 \cdot 10^{-4}$  |
| 6   | $2,01 \cdot 10^{-1}$  | $-6,26 \cdot 10^{-3}$  | 13  | $8,90 \cdot 10^{-4}$  | $-7,53 \cdot 10^{-5}$  |

Таблица 316

Квантово-механический параметр  $\lambda^*$  для некоторых газов

| Вещество        | $\lambda^*$ | Вещество       | $\lambda^*$ | Вещество       | $\lambda^*$ | Вещество        | $\lambda^*$ |
|-----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|-------------|
| He <sup>s</sup> | 3,08        | Kr             | 0,102       | D <sub>2</sub> | 1,223       | CH <sub>4</sub> | 0,239       |
| He <sup>a</sup> | 2,67        | Xe             | 0,064       | HT             | 1,223       | N <sub>2</sub>  | 0,026       |
| Ne              | 0,593       | H <sub>2</sub> | 1,724       | DT             | 1,095       | CO              | 0,220       |
| Ar              | 0,186       | HD             | 1,412       | T <sub>2</sub> | 1,00        | O <sub>2</sub>  | 0,201       |

### 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Проблема вычисления термодинамических функций для смеси реальных газов при высоких давлениях в настоящее время еще не решена полностью. Однако во многих случаях удовлетворительные результаты могут быть получены при помощи излагаемой ниже методики расчетов.

Для смеси газов можно также принять разложение в ряд с вириальными коэффициентами  $B_m$ ,  $C_m$ , и т. д.

$$pV = RT \left( 1 + \frac{B_m}{V} + \frac{C_m}{V^2} + \dots \right), \quad (\text{П5.49})$$

где коэффициенты  $B_m$ ,  $C_m$  и т. д. определяются уравнениями (см. [2593])

$$B_m = \sum_{ik} x_i x_k B_{ik}, \quad (\text{П5.50})$$

$$C_m = \sum_{ikl} x_i x_k x_l C_{ikl}; \quad (\text{П5.51})$$

здесь  $x_i$ ,  $x_k$ ,  $x_l$  — молярные доли компонентов, а  $B_{ii}$ ,  $B_{kk}$ ,  $C_{iii}$  и т. д. — вириальные коэффициенты чистых газов.

Поправки к термодинамическим свойствам химически не взаимодействующих между собой газов вычисляются по формулам (П5.8) — (П5.12) с той разницей, что в рассматриваемом случае вместо  $B$  и  $C$  применяются вириальные коэффициенты смеси  $B_m$  и  $C_m$ . Поправка вычисляется к термодинамическим свойствам смеси в целом.

При вычислении поправок к термодинамическим функциям смесей химически взаимодействующих газов (например, при расчете состава продуктов сгорания при высоких давлениях) следует учитывать то обстоятельство, что в этом случае константа равновесия  $K_p$  зависит не только от температуры, но и от давления. Общий метод вычисления состава химически взаимодействующей смеси газов состоит в нахождении состава смеси в предположении идеальности как каждого ее компонента, так и всей смеси в целом. При этом определяются приближенные значения молярных долей компонентов  $x_i$ . Для учета влияния давления на константы равновесия вычисляются «эффективные» вторые вириальные коэффициенты по формуле

$$B_{k, \text{эф}} = \sum_i x_i B_{ki}, \quad (\text{П5.52})$$

где  $B_{k, \text{эф}}$  — «эффективный» второй вириальный коэффициент  $k$ -го компонента,  $x_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента,  $B_{ki}$  — второй вириальный коэффициент, обусловленный парным взаимодействием частиц  $k$ -го и  $i$ -го компонентов.

Следующий этап расчета состоит в определении значений констант равновесия при давлении, равном давлению всей смеси  $p$ . Необходимость этого расчета обуславливается взаимодействием частиц какого-либо компонента не только между собой, но и с частицами всех других компонентов смеси. Это взаимодействие определяется давлением всей смеси; следовательно, и величина константы зависит от полного давления всей смеси. Для вычисления констант равновесия определяются значения функций  $H$  и  $\Phi^*$  по формулам (П5.15) и (П5.17), а затем по формуле  $\delta \ln K_p = \frac{\delta \Delta \Phi^*}{4,57584}$  определяется поправка к значению  $K_p$ .

На основании полученных значений  $K_p$  проводится новый расчет состава. В случае необходимости аналогичным образом проводятся расчеты в следующих приближениях. Однако при расчете состава продуктов сгорания даже при давлениях порядка 400—600 атм, как правило, достаточно ограничиться первым приближением.

Другим методом вычисления составов смесей химически взаимодействующих реальных газов является известный метод летучестей. Принцип этого метода заключается в том, что термодинамические соотношения, описывающие равновесия идеальных газов, применяются и для смесей реальных газов. Это достигается подстановкой в эти соотношения вместо парци-

альных давлений специальных функций состояния  $f$ , называемых летучестями. Летучести газов могут быть вычислены через вириальные коэффициенты по формуле [1588]

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{2B}{V} + \frac{3}{2} \frac{C}{V^2} - \ln \frac{pV}{RT}. \quad (\text{П5.53})$$

Следует отметить, что вычисление вириальных коэффициентов газовых смесей в настоящее время не имеет серьезного теоретического обоснования и проводится по полуэмпирическим формулам.

Ниже рассмотрены только наиболее распространенные методы вычисления  $B_m$  и  $B_{ik}$ . Коэффициенты  $B_m$  зависят как от количественного состава смеси, так и от температуры, а коэффициенты  $B_{ik}$  являются функциями только температуры. Следовательно, проблема вычисления вириальных коэффициентов  $B_m$ , по существу, — проблема вычисления коэффициентов  $B_{ik}$ . Все предложенные методы не имеют строгого теоретического обоснования, но их приемлемость с точки зрения статистической механики различна.

Наиболее простым методом вычисления  $B_{ik}$  является метод аддитивности [283, 4372]. В нем предполагается, что значение  $B_{ik}$  равно арифметическому среднему  $B_{ii}$  и  $B_{kk}$  при той же самой температуре, т. е.

$$B_{ik} = \frac{B_{ii} + B_{kk}}{2}. \quad (\text{П5.54})$$

В этом случае

$$B_m = \sum x_i B_{ii}. \quad (\text{П5.55})$$

Этот метод вычисления  $B_{ik}$ , за исключением, когда значения  $B_{ii}$  и  $B_{kk}$  почти равны, не имеет ни теоретического, ни экспериментального обоснования.

Распространенным методом вычисления коэффициентов взаимодействия  $B_{ik}$  является метод комбинирования силовых постоянных [1465]. Применение этого метода состоит в том, что вычисление коэффициента взаимодействия  $B_{ik}$  проводится по уравнению (П5.44), а силовые постоянные межмолекулярного потенциала газовой двухкомпонентной смеси определяются из силовых постоянных чистых газов по уравнениям

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (\text{П5.56})$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}, \quad (\text{П5.57})$$

$$t^* = \frac{\mu_1 \mu_2}{\sqrt{8 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^3}} \approx \sqrt{t_1^* t_2^*}. \quad (\text{П5.58})$$

В случае смесей полярных газов с неполярными необходимо учитывать взаимодействие между полярными и неполярными молекулами. Как показали Хершфельдер, Кертисс и Бэрд [2082], выражение для энергии взаимодействия между полярной и неполярной молекулами имеет такую же форму, как и для неполярных молекул. В этом случае силовые постоянные смеси определяются по следующим эмпирическим формулам:

$$\sigma_{\text{нп}} = \frac{1}{2} (\sigma_{\text{н}} + \sigma_{\text{п}}) \xi^{-\frac{1}{6}}, \quad (\text{П5.59})$$

$$\varepsilon_{\text{нп}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{н}} \cdot \varepsilon_{\text{п}}} \xi^2; \quad (\text{П5.60})$$

здесь

$$\xi = 1 + \frac{\alpha_{\text{н}} \mu_{\text{п}}^{*2}}{4 \sigma_{\text{н}}^3} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{п}}}{\varepsilon_{\text{н}}}} \approx 1 + 0,892 \frac{\alpha_{\text{н}} t_{\text{п}}^*}{(b_0)_{\text{н}}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{п}}}{\varepsilon_{\text{н}}}}, \quad (\text{П5.61})$$

где  $\alpha_{\text{н}}$  — поляризуемость неполярных молекул, индексы «Н» и «П» относятся соответственно к неполярным и полярным молекулам.

В табл. 317 и 318 приведены значения дипольных моментов и поляризуемостей для некоторых молекул. Приведенные таблицы взяты из книги Хершфельдера, Кертисса и Бэрда [2082]. Как и метод аддитивности, метод комбинирования теоретически обоснован лишь для одинаковых молекул.

Таблица 317

Поляризуемость  $\alpha$  молекул

| Молекула        | $\alpha \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$ | Молекула                      | $\alpha \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$ | Молекула                      | $\alpha \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$ |
|-----------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| H <sub>2</sub>  | 7,9                                  | N <sub>2</sub> O              | 30,0                                 | CH <sub>4</sub>               | 26,0                                 |
| N <sub>2</sub>  | 17,5                                 | CO                            | 19,5                                 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 42,6                                 |
| O <sub>2</sub>  | 16,0                                 | CO <sub>2</sub>               | 26,5                                 | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 33,3                                 |
| Cl <sub>2</sub> | 46,1                                 | C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | 50,1                                 | CCl <sub>4</sub>              | 105                                  |

Таблица 318

Дипольные моменты молекул

| Молекула         | $\mu, \text{ дебай}$ | Молекула                        | $\mu, \text{ дебай}$ | Молекула                        | $\mu, \text{ дебай}$ |
|------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub> O | 1,83                 | COS                             | 0,72                 | CHF <sub>3</sub>                | 1,59                 |
| HF               | 1,91                 | HCN                             | 2,93                 | CHCl <sub>3</sub>               | 1,05                 |
| HCl              | 1,03                 | CH <sub>3</sub> F               | 1,82                 | CHBr <sub>3</sub>               | 1,30                 |
| HBr              | 0,79                 | CH <sub>3</sub> Cl              | 1,89                 | CHF <sub>2</sub> Cl             | 1,40                 |
| HJ               | 0,38                 | CH <sub>3</sub> Br              | 1,78                 | CHFCI <sub>2</sub>              | 1,29                 |
| H <sub>2</sub> S | 0,93                 | CH <sub>3</sub> J               | 1,59                 | CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,51                 |
| SO <sub>2</sub>  | 1,60                 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,58                 |                                 |                      |
| NH <sub>3</sub>  | 1,47                 | CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 1,43                 |                                 |                      |

Используя этот метод вычисления  $B_{12}$ , Битти и Стокмейер [707] для смеси метана и бутана, а Реусс и Бенаккер [3424] для смесей H<sub>2</sub> — CO и H<sub>2</sub> — N<sub>2</sub> получили результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными. В работах Горского и Миллера [1827] и Коттрелла с сотрудниками [1191, 1192, 4234] наряду с результатами, хорошо согласующимися с экспериментальными данными (смесь O<sub>2</sub> с N<sub>2</sub>), получены результаты, значительно отличающиеся от экспериментальных (смеси CO<sub>2</sub> с O<sub>2</sub>). Кроме того, эти авторы установили, что для многих исследованных смесей температурная зависимость вычисленных вторых вириальных коэффициентов сильно отличается от температурной зависимости экспериментально найденных значений  $B_m$ . В настоящее время из-за недостаточного количества работ нельзя сделать окончательного вывода об области применимости данного метода. Однако, как показывают результаты работ, упоминаемых выше, применение метода комбинирования силовых постоянных для смесей газов, состоящих из приблизительно равных по размерам неполярных молекул, дает значения  $B_m$ , хорошо согласующиеся с экспериментальными.

Другим распространенным методом вычисления коэффициентов взаимодействия  $B_m$  является предложенный Гуггенгеймом и Мак-Глашаном [1879] метод, основанный на применении принципа соответственных состояний. Согласно этому принципу, для всех веществ существует одна и та же функция

$$\Phi\left(\frac{p}{p_{кр}}; \frac{V}{V_{кр}}; \frac{T}{T_{кр}}\right) = 0. \quad (\text{П5.62})$$

Другими словами, если выражать свойства газов не через  $p$ ,  $T$  и  $V$ , а при помощи безразмерных параметров  $p/p_{кр}$ ,  $T/T_{кр}$  и  $V/V_{кр}$ , то можно получить такое приведенное уравнение состояния (П5.62), в которое не входит ни одна из величин, характеризующих действительное состояние газа. Критерием применимости принципа соответственных состояний является постоянство выражения  $\frac{p_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$  для всех веществ. В действительности же это выражение имеет лишь приблизительно одинаковые значения для отдельных групп веществ, и принцип соответственных состояний может быть применен только в пределах этих групп. Применяя принцип соответственных состояний для вычисления коэффициентов взаимодействия  $B_{12}$ , получаем

$$\frac{B_{11}}{V_{11, кр}} = \Phi \left( \frac{T}{T_{11, кр}} \right), \quad (\text{П5.63})$$

$$\frac{B_{22}}{V_{22, кр}} = \Phi \left( \frac{T}{T_{22, кр}} \right). \quad (\text{П5.64})$$

Отсюда

$$\frac{B_{12}}{V_{12, кр}} = \Phi \left( \frac{T}{T_{12, кр}} \right). \quad (\text{П5.65})$$

Гуггенгейм и Мак-Глашан предложили определять величины  $T_{12, кр}$  и  $V_{12, кр}$  из уравнений

$$T_{12, кр} = (T_{11, кр} \cdot T_{22, кр})^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{П5.66})$$

$$(V_{12, кр})^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} (V_{11, кр})^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} (V_{22, кр})^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{П5.67})$$

где индексы 11 и 22 обозначают величины, относящиеся к чистым компонентам.

Значения вторых вириальных коэффициентов смесей неполярных паров, вычисленные на основании принципа соответственных состояний, как показано в работах [192, 194, 1591, 3544, 3545], удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Однако Хейман, Ламберт и Томас [1938], исследуя вторые вириальные коэффициенты смесей метана с  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  и  $\text{SF}_6$ , получили результаты, сильно отличающиеся от значений  $B_m$ , вычисленных на основании принципа соответственных состояний. Для смесей неполярных паров с полярными, а также для смесей полярных паров при вычислении вторых вириальных коэффициентов смесей необходимо учитывать молекулярную ассоциацию, обусловленную либо дипольным взаимодействием, либо водородной связью. Предложенные методы вычисления вторых вириальных коэффициентов таких смесей [1590, 2548, 2549] могут быть применены лишь в случае небольшой степени ассоциации.

Следует отметить, что применение этого метода вычисления  $B_{ik}$  к вычислению вторых вириальных коэффициентов смесей для высоких температур не имеет ни теоретического, ни экспериментального оснований.

Вообще в настоящее время вопрос о применимости какого-либо метода вычисления вторых вириальных коэффициентов смесей газов при высоких температурах остается открытым. При подготовке настоящего издания Справочника были проведены вычисления разными методами вторых вириальных коэффициентов некоторых смесей  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  в интервале температур 2000—6000° К. На основании этих расчетов было установлено, что наибольшее различие имеется между величинами  $B_m$ , вычисленными по методу аддитивности и по методу комбинирования силовых постоянных, причем это расхождение для некоторых смесей достигает 40% в указанном выше температурном интервале. Значения  $B_m$ , вычисленные по методу аддитивности, во всех случаях были больше значений  $B_m$ , вычисленных по методу комбинирования силовых постоянных. Однако соответствующее расхождение в значениях энтальпии смеси при давлении 200 атм составляло лишь сотые доли, а в значениях энтропии смеси — тысячные доли процента.

#### 4. $p$ - $V$ - $T$ -ДАННЫЕ И ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ

В данном разделе приводится обзор работ по определению  $p$ - $V$ - $T$ -данных, вириальных коэффициентов и силовых постоянных межмолекулярного потенциала. На основании этого обзора для тех газов, для которых в литературе имеются надежные данные, в Справочнике были приняты приведенные в табл. 319 и 320 значения силовых постоянных межмолекулярных потенциалов Леннарда-Джонса и Стокмейера; во втором томе для этих газов даны таблицы вириальных коэффициентов и их производных.

$O_2$  (газ.) Обзор работ, опубликованных до 1948 г. по исследованию  $p$ - $V$ - $T$ -данных  $O_2$ , дан в работе Грэтча [1842]. Наиболее точные  $p$ - $V$ - $T$ -данные получены Мейерсом [2868] в интервале 123—473° К и Михельсом и Недербреггом [2889] в интервале 273—423° К при давлениях до 136 атм. Работы голландских исследователей [2453, 3144, 4064] охватывают низкотемпературный интервал 121—293° К при давлениях до 20 атм.

Таблица 319

Принятые значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса

| Вещество         | $\epsilon/k$ , °К  | $b_0$ , см <sup>3</sup> /моль | Вещество                        | $\epsilon/k$ , °К | $b_0$ , см <sup>3</sup> /моль |
|------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| O <sub>2</sub>   | 117,04             | 54,37                         | CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 296               | 179                           |
| O <sub>3</sub>   | 205                | 80,95                         | CFCI <sub>3</sub>               | 235               | 466                           |
| H <sub>2</sub>   | 37,00              | 31,67                         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 199,2             | 116,7                         |
| F <sub>2</sub>   | 121                | 59,4                          | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | 117               | 607                           |
| SF <sub>6</sub>  | 195                | 234,85                        | C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>   | 175,7             | 397,8                         |
| N <sub>2</sub>   | 95,36              | 64,13                         | SiF <sub>4</sub>                | 148,7             | 220,70                        |
| NO               | 131                | 40                            | BF <sub>3</sub>                 | 178               | 106                           |
| N <sub>2</sub> O | 189                | 122                           | BCl <sub>3</sub>                | 346               | 118,36                        |
| CO               | 100,8              | 69,22                         | He                              | 10,22             | 21,07                         |
| CO <sub>2</sub>  | 187,5 <sup>а</sup> | 113,0 <sup>а</sup>            | Ne                              | 35,60             | 26,21                         |
|                  | 203,3 <sup>б</sup> | 75,20 <sup>б</sup>            | Ar                              | 119,49            | 49,92                         |
| CH <sub>4</sub>  | 148,2              | 70,16                         | Kr                              | 166,67            | 62,92                         |
| CF <sub>4</sub>  | 152,1              | 131,31                        | Xe                              | 225,3             | 84,96                         |

<sup>а</sup> Для  $T = 273$ — $473$ ° К.

<sup>б</sup> Для  $T = 573$ — $1473$ ° К.

Таблица 320

Принятые значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Стокмейера

| Вещество           | $\epsilon/k$ , °К | $b_0$ , см <sup>3</sup> /моль | $t^*$ | Вещество           | $\epsilon/k$ , °К | $b_0$ , см <sup>3</sup> /моль | $t^*$ |
|--------------------|-------------------|-------------------------------|-------|--------------------|-------------------|-------------------------------|-------|
| H <sub>2</sub> O   | 380               | 23,42                         | 1,2   | CH <sub>3</sub> Br | 486,4             | 52,48                         | 0,4   |
| SO <sub>2</sub>    | 471               | 35,48                         | 0,5   | CH <sub>3</sub> I  | 590,6             | 69,65                         | 0,2   |
| NH <sub>3</sub>    | 317               | 22,12                         | 1,0   | CHFCl <sub>2</sub> | 381               | 141                           | 0,1   |
| CH <sub>3</sub> F  | 207               | 47,85                         | 1,07  | CHCl <sub>3</sub>  | 1062              | 33,45                         | 0,1   |
| CH <sub>3</sub> Cl | 378               | 50,73                         | 0,6   |                    |                   |                               |       |

Вириальные коэффициенты кислорода неоднократно определялись как из  $p$ - $V$ - $T$ -данных [1935, 2076, 2100, 2868, 2890, 3062], так и из измерений скорости звука [2346, 2552, 4059]. Мейерс [2868] на основании экспериментальных  $p$ - $V$ - $T$ -данных определил значения второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов в интервале 123—473° К. Аналогичная работа была проведена Бюро стандартов США [2076]. Данные этих работ

для второго вириального коэффициента хорошо согласуются между собой и с результатами других авторов.

На основании экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту Холборн и Отто [2100], Ньюитт [3062] и Холл и Айбл [1934] определили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса, равные соответственно  $\epsilon/k = 118^\circ \text{K}$ ,  $b_0 = 52,26 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\epsilon/k = 117,5^\circ \text{K}$ ,  $b_0 = 57,75 \text{ см}^3/\text{моль}$  и  $\epsilon/k = 117,04^\circ \text{K}$ ,  $b_0 = 54,37 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Наиболее точными значениями силовых постоянных являются значения, предложенные Холлом и Айблом [1935], которые получены на основании наиболее надежных экспериментальных значений  $B$ .

Используя экспериментальные значения вириальных коэффициентов для температур до  $500^\circ \text{K}$  и вычисленные значения для более высоких температур, в Бюро стандартов США [2076] на основании уравнения состояния  $pV = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3)$  были составлены таблицы термодинамических свойств молекулярного кислорода для температур до  $3000^\circ \text{K}$  и для давлений до  $100 \text{ атм}$ . Эти данные хорошо согласуются с данными, приведенными в табл. 307 настоящего Справочника.

**O<sub>3</sub> (газ).** Бердсалл, Дженкинс и Ди-Паоло [823] определили сжимаемость озона в интервале  $161\text{—}398^\circ \text{K}$  при давлениях до  $10 \text{ атм}$ . На основании этих данных нами вычислены силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса. Бердсалл, Дженкинс и Ди-Паоло [823] на основании своих  $p - V - T$ -измерений составили таблицы термодинамических свойств озона в интервале  $200\text{—}350^\circ \text{K}$  для давлений до  $10 \text{ атм}$ .

**H<sub>2</sub> (газ).** Наиболее полные обзоры работ, опубликованных до 1948 г., по исследованию  $p - V - T$ -свойств водорода приведены Грэтчем [1842] и Вулли, Скоттом и Брикведе [4329]. Из работ этого периода следует отметить работы Деминга и Шупа [1313] и Михельса и сотрудников [2879]. Деминг и Шуп привели данные по сжимаемости водорода в интервале  $58\text{—}773^\circ \text{K}$  при давлениях до  $1200 \text{ атм}$ . Наиболее точные данные по сжимаемости водорода в интервале  $93\text{—}423^\circ \text{K}$  при давлениях до  $3000 \text{ атм}$  получены Михельсом и сотрудниками. Уилкинсон [4270] исследовал  $p - V - T$ -свойства в интервале  $20\text{—}300^\circ \text{K}$  при давлении от 1 до  $200 \text{ атм}$ . Джонстон и сотрудники [2271, 2286] определили  $p - V - T$ -данные водорода также в интервале  $20\text{—}300^\circ \text{K}$ , но при давлениях до  $1000 \text{ атм}$ . Михельс и Гервер [2878] по данным о сжимаемости водорода в интервале  $273\text{—}373^\circ \text{K}$  вычислили значения второго вириального коэффициента. Деминг и Шуп [1313] также из данных о сжимаемости вычислили значения  $B$  в интервале  $58\text{—}773^\circ \text{K}$  и предложили эмпирическую формулу для  $B$ . Шефер [3604] определил значения второго вириального коэффициента при низких температурах для орто-, пара- и нормального водорода. Кис [2384] с целью внести коррективы в температурную шкалу водорода пересмотрел значения  $B$ , полученные различными авторами, и предложил формулу, которая применима в интервале  $23\text{—}473^\circ \text{K}$ .

В литературе имеется несколько наборов силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса. Корнер [1182] провел детальное исследование и на основании сравнения вычисленных и экспериментальных значений  $B$  пришел к выводу, что наиболее точными значениями силовых постоянных являются значения, предложенные Михельсом и Гудектом [2879]. Бэрд, Спотц и Хершфельдер [822] доказали необходимость использования квантово-механической формулы при вычислении второго вириального коэффициента водорода со значением квантово-механического параметра  $\lambda^* = 1,729$ . Михельс и сотрудники [2876, 2882] на основании данных о сжимаемости H<sub>2</sub> составили таблицы термодинамических свойств водорода для интервала температур  $98\text{—}423^\circ \text{K}$  и давлений до  $3000 \text{ атм}$ . Вулли, Скотт и Брикведе [4329], обработав  $p - V - T$ -данные H<sub>2</sub>, частично аналитически, частично графически, составили таблицы термодинамических свойств водорода для интервала  $20\text{—}873^\circ \text{K}$  и для давлений до  $3000 \text{ атм}$ . На основании наиболее надежных  $p - V - T$ -данных в Бюро стандартов США [2076] составлены таблицы термодинамических свойств водорода для температур до  $600^\circ \text{K}$  и для давлений до  $100 \text{ атм}$ .

**D<sub>2</sub> (газ).** Сжимаемость дейтерия исследовалась Михельсом и сотрудниками [2875, 2880] в интервале  $93\text{—}423^\circ \text{K}$  при давлениях до  $3000 \text{ атм}$ . Шефер [3603, 3604] экспериментально определил разницу между значениями второго вириального коэффициента водорода

и дейтерия в интервале 23—46° К. Ван-Иттербек и сотрудники [4058, 4060, 4061] заново определили значения  $V$  для дейтерия и на основании этих измерений дали эмпирическую формулу для вычисления значений этой величины, которая хорошо согласуется с измерениями Шефера в интервале температур 19—42° К. Михельс и Гудект [2880] также экспериментально определили разницу в значениях  $V$  изотопов водорода.

На основании всех этих измерений второго вириального коэффициента Бэрд, Спотц и Хершфельдер [822] нашли, что силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса для дейтерия такие же, как и для водорода, но квантово-механический параметр  $\lambda^*$  равен 1,223. Михельс и сотрудники [2876, 2882] составили таблицы термодинамических свойств дейтерия для интервала температур 273—423° К и для давления до 3000 *атм*.

**H<sub>2</sub>O (газ).** Известно большое количество работ по экспериментальному исследованию термодинамических свойств воды и водяного пара.

Значительное число работ было посвящено экспериментальным исследованиям теплоемкости  $C_p$  водяного пара. В работах Смита, Киса и Джерри [3787, 3788, 3789] и Тимрота и сотрудников [421] экспериментальные исследования  $C_p$  охватывают интервал давлений до 300 *атм* при температурах до 800° К. Вукалович, Рассказов и Шейндлин в своих работах [139, 343, 461] определили  $C_p$  водяного пара в интервале давлений от 300 до 700 *атм* при температурах до 973° К. Шейндлин, Шпильрайн и Сычев [462] на основании ряда экспериментальных работ других авторов вычислили теплоемкость  $C_p$  водяного пара на линии насыщения.

Теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  воды и водяного пара исследовалась Амирхановым и Керимовым [71] в довольно широком интервале температур и давлений, включая и критическую область.

Сирота и Тимрот [377, 378] на основании своих экспериментальных измерений теплоемкости  $C_p$  водяного пара вычислили его энтальпию для давлений до 150 *атм* при температурах до 873° К. Каллендером и Эджертоном [1043] была определена энтропия водяного пара при давлениях до 150 *атм* в интервале температур 573—823° К с точностью 0,1%. Аналогичная работа, проведенная Гавличеком и Мисковским [1976], охватывает интервал давлений до 400 *атм* при точности 0,25%. В работе Вукаловича, Зубарева и Прусанова [136] проведено уточнение результатов предыдущих работ по определению энтальпии водяного пара.

Наиболее полный обзор работ до 1948 г. по определению  $p - V - T$ -данных паров воды опубликован Кисом [2385]. В работе Тимрота и др. [421]  $p - V - T$ -данные исследованы в интервале температур 643—813° К при давлениях от 110 до 300 *атм*. Кириллин и Румянцев [226, 227] получили экспериментальные данные для водяного пара в широком интервале давлений при температурах от 573 до 923° К. Кеннеди [2370] исследовал  $p - V - T$ -свойства при температурах до 1273° К и при давлениях до 98 *атм*.

Кинан и Кис [2341] на основании своих экспериментальных  $p - V - T$ -данных составили таблицы термодинамических свойств водяного пара для температур от 311 до 733° К и для давлений до 360 *атм*. Кох [2453] опубликовал таблицы термодинамических свойств в метрических единицах для интервала 373—823° К и для давлений от 0,01 до 3000 *атм*. Для низких давлений Гофф и Грэтч [1785] составили точные таблицы термодинамических свойств паров воды в интервале 167—375° К.

В Бюро стандартов США [2076] на основании экспериментальных данных Киса [2386], Кеннеди [2368] и Кириллина и Румянцева [226] были составлены таблицы термодинамических свойств водяного пара для температур до 900° К и давлений до 100 *атм*. Аналогичные таблицы были опубликованы Фано, Хаббеллом и Беккетом [1527].

Кириллин, Шейндлин и Шпильрайн [228] на основании анализа экспериментальных работ ряда авторов составили таблицы опорных значений энтальпий и удельных объемов водяного пара в температурном интервале 673—923° К при давлениях до 500 *атм*.

Саруханян [3584] на основании экспериментальных данных опубликовал таблицы термодинамических свойств водяного пара для температур до 1273° К и для давлений до 1000 *атм*.

Ривкин и Сирота [404] на основании работ Шейндлина [461] и Кириллина и Румянцева [227] составили таблицы термодинамических свойств водяного пара, которые с ранее со-

ставленными таблицами [403] охватывают интервал давлений до 400 *атм* при температурах до 1023° К. Аналогичные таблицы, составленные Вукаловичем [135], охватывают интервал давлений до 1000 *атм* при температурах до 1273° К. Все эти работы используют температурную шкалу в градусах Цельсия. Таблицы Ривкина и Сироты [404] и Вукаловича [135] в перекрываемом интервале температур и давлений почти идентичны и вполне надежны.

Кинан и Кис [2341] экспериментально определили значения второго вириального коэффициента в интервале 311—733° К и предложили эмпирическое уравнение, хорошо передающее экспериментальные значения *B* в указанном температурном интервале:

$$B = 18,016 \left[ 1,89 - \frac{2641,6}{T} e^{\frac{1,858 \cdot 10^6}{T^2}} \right].$$

На основании экспериментальных значений *B* были вычислены [1878] силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера.

**F<sub>2</sub> (газ).** Уайт, Ий-Хенг и Джонстон [4237] определили второй вириальный коэффициент двухатомного фтора в интервале 80—300° К и на основании своих экспериментальных данных вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса.

**Cl<sub>2</sub> (газ).** Пеллатон [3214] исследовал *p* — *V* — *T*-свойства паров хлора в интервале температур 273—417° К. Росс и Маас [3488] провели измерения плотности Cl<sub>2</sub> в интервале 288—348° К при давлениях до 2 *атм* и предложили уравнение состояния для указанного температурного интервала. Мартин и Хоу [2789] на основании экспериментальных *p* — *V* — *T*-данных вывели уравнение состояния паров хлора для широкого температурного интервала.

Измерения второго вириального коэффициента, проведенные Пиром [3242], Жакеро и Турпенем [4387] и Эйкенем и Гофманом [1501], охватывают интервал 244—457° К<sup>1</sup>.

На основании эмпирических уравнений состояния Арнолд и Коб [569], Халм [2152] и Циглер [192] составили таблицы термодинамических свойств хлора в интервале 231—477° К при давлениях от 0,7 до 27 *атм*. Капур и Мартин [2324] на основании уравнения состояния хлора, предложенного Мартином и Хоу [2789], составили таблицы термодинамических свойств в интервале 211—555° К при давлениях до 95 *атм*.

**J<sub>2</sub> (газ).** Перлман и Роллефсон [3223] исследовали *p* — *V* — *T*-свойства йода в интервале 723—1274° К.

**HF (газ).** Еще в 1888 г. Торп и Хамбли [3987] измерили методом Дюма (в платиновых сосудах) зависимость плотности газообразного HF от температуры при давлении 745 *мм* Hg, а также зависимость плотности от давления при ряде температур. Авторы доказали наличие ассоциации HF, степень которой сильно зависит от конкретных условий. Явление сильной ассоциации газообразного фтористого водорода было подтверждено в ряде более поздних работ [940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 1600, 2217, 2644, 3737]. Бриглеб и Штрмейер [946] провели прецизионные измерения изотерм плотности газообразного HF в интервале 299—329° К при средних и низких давлениях. Франк и Шпальтхофф [1593] измерили теплоемкость паров и плотность фтористого водорода при температурах до 573° К и при давлениях до 300 *атм*.

**HCl (газ).** Шлаттер [3624] измерил сжимаемость HCl при 273° К при давлениях выше 1 *атм*. Кертисс и Хершфельдер [1237] из теплоты парообразования и давления паров рассчитали сжимаемость HCl для широкого температурного интервала. На основании экспериментальных данных Арнолд и Коб [569] составили таблицы термодинамических свойств хлористого водорода.

**HBr (газ).** Ги [1906] измерил сжимаемость HBr при 273° К для давлений ниже 1 *атм*. Кертисс и Хершфельдер [1237] для широкого температурного интервала из теплоты парообразования и давления паров вычислили сжимаемость HBr.

<sup>1</sup> Попытка вычислить силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса на основании этих экспериментальных значений *B* оказалась неудачной. Причина этой неудачи в настоящее время не ясна.

**HJ (газ).** Кертисс и Хершфельдер [1237] из теплоты парообразования и давления паров рассчитали сжимаемость HJ.

**S, S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>8</sub> (газ).** Эванс и Уагман [1516] на основании экспериментальных данных составили таблицы термодинамических свойств серы в интервале 273—1773° К. Таблицы термодинамических свойств серы, составленные Уэстом [4217], охватывают температурный интервал 393—919° К при давлениях до 10 *атм.*

**SO<sub>2</sub> (газ).** Кейвуд и Паттерсон [1076] измерили сжимаемость сернистого газа в интервале 303—323° К при низком давлении. Ридель [3440] получил  $p-V-T$ -данные SO<sub>2</sub> в интервале 278—323° К. Купер, Б. Маас и О. Маас [1170] экспериментально определили значения второго вириального коэффициента сернистого газа в интервале 273—345° К.

Значения  $B$ , найденные Риделем [3440], охватывают интервал 278—318° К. На основании этих экспериментальных значений Байбуз [80] определил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера.

На основании экспериментальных  $p-V-T$ -данных Райннинг и Херд [3569] и Уэст и Джюсти [4218] составили таблицы термодинамических свойств SO<sub>2</sub> в интервале 200—1366° К для давлений до 68 *атм.*

**H<sub>2</sub>S (газ).** Сжимаемость сероводорода при 273°К измерялась Мавриком [2815] при давлении около 1 *атм.* Ример, Сейдж и Лейси [3407] исследовали  $p-V-T$ -свойства H<sub>2</sub>S в интервале 278—444°К при давлении до 68 *атм.* Кертисс и Хершфельдер [1237] из теплоты парообразования и давления паров вычислили отклонение свойств сероводорода от свойств идеального газа. Питцер и сотрудники [3262] рассчитали сжимаемость H<sub>2</sub>S в интервале 298—1494°К при давлениях до 800 *атм.* На основании экспериментальных  $p-V-T$ -данных Уэст [4216] составил таблицы термодинамических свойств сероводорода.

**SF<sub>6</sub> (газ).** Мак-Кормак и Шнейдер [2692] измерили сжимаемость шестифтористой серы в интервале 273—523°К при давлении до 50 *атм* и вычислили значения второго вириального коэффициента с точностью 1,5%. Хейман, Мак-Манами и Пирс [1939] измерили значения второго вириального коэффициента SF<sub>6</sub> в интервале 293—448°К с точностью  $\pm 4 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Мак-Кормак и Шнейдер [2692] на основании экспериментальных значений  $B$  вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 200,9^\circ\text{К}$ ,  $b_0 = 211,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Аналогичная работа была проведена Хейманом, Мак-Манами и Пирсом [1939], получившими  $\epsilon/k = 188,7^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 260 \text{ см}^3/\text{моль}$ . По-видимому, наиболее точные значения силовых постоянных получены Хейманом и Ламбертом [1937].

**N<sub>2</sub> (газ).** Известно большое число работ по исследованию  $p-V-T$ -свойств азота. Обзор и графическая обработка наиболее ранних работ были проведены Демингом и Шупом [1311], а наиболее полный обзор работ, выполненных до 1948 г., сделан Грэтчем [1842]. В более поздней работе Блумера и Рао [845] были изучены  $p-V-T$ -свойства азота при температурах до 530°К.

На основании измерения скорости ультразвука Нури с сотрудниками [3105] рассчитали сжимаемость азота от критической температуры до 523°К для давлений до 1200 *атм.*

В 1949 г. Клейтор и Крауфорд [1120], обработав низкотемпературные  $p-V-T$ -данные, определили значения второго и третьего вириальных коэффициентов. Михельс, Лунбек и Волкерс [2884] на основании данных о сжимаемости азота в интервале 273—423°К вычислили значения второго вириального коэффициента. Кис [2384] предложил эмпирическую формулу для расчета значений второго вириального коэффициента в интервале 123—1273°К. Экспериментальные значения второго вириального коэффициента, полученные Холборном и Отто [2103], хорошо описываются формулой Киса. Холл и Айбл [1934, 1935] обработали  $p-V-T$ -данные для высоких температур и вычислили значения второго и третьего вириальных коэффициентов.

Амдер и Мейсон [542] вычислили значения второго вириального коэффициента N<sub>2</sub> для интервала 1000—15 000°К. На основании экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту Холборн и Отто [2103] вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 95,9^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 64,42 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Корнер [1181], основываясь как на опытных значениях второго вириального коэффициента, так и на из-

мерениях эффекта Джоуля—Томсона, нашел  $\epsilon/k = 95,3^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 61,49 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Михельс [2897] на основании собственных измерений второго вириального коэффициента получил  $\epsilon/k = 95,05^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 63,78 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Наиболее надежные значения силовых постоянных, вычисленные Холлом и Айблом, равны  $\epsilon/k = 95,36^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 64,13 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Рыбкин [352] на основании литературных данных составил таблицы термодинамических свойств  $\text{N}_2$  при давлениях до 25 *атм*. На основании уравнения состояния  $pV = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3)$  в Бюро стандартов США [2076] аналогичные таблицы были составлены для температур до 3000°К и давлений до 100 *атм*. Точность вычисленных значений энтальпии и энтропии лежит в пределах 10% величины поправок на неидеальность.

Саурел и Лекок [3595] исследовали зависимость функций  $E - TS$  и  $H - TS$  и энтропии азота от давления при температурах от 573 до 1073°К при давлениях до 900 *атм*. Эти же авторы [3596] на основании данных Бюро стандартов США [2076] вычислили значения функции  $H - TS$  и летучести азота для этого же интервала температур и давлений. Вычисленные значения функции  $H - TS$  хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Вулли [4327] на основании экспериментальных  $p-V-T$ -данных составил таблицы термодинамических свойств азота в интервале 100—3000°К при давлениях до 100 *атм*.

**NO (газ).** Батуэкас [680] измерил сжимаемость окиси азота при давлении от 230 до 840 *мм* Hg. Эйкен и Д'Ор [1500] изучали  $p-V-T$ -свойства в интервале 125—273°К при небольших давлениях. Бринер, Байдерман и Ротер [948, 949] исследовали сжимаемость NO в интервале 193—283°К при давлениях до 160 *атм*. Джонстон и Уэймер [2285] исследовали  $p-V-T$ -свойства при низком давлении в интервале 122—308°К. Наиболее точные  $p-V-T$ -данные получены Голдингом и Сейджем [1794] в интервале 278—378°К при давлении до 170 *атм*. Точность этих данных Голдинга и Сейджа составляет 0,3%. Эйкен и Д'Ор [1500] определили значения второго вириального коэффициента в интервале 125—273°К. Джонстон и Уэймер [2285] вычислили значения  $B$  окиси азота в интервале температур 122—308°К на основании  $p-V-T$ -данных при низких давлениях с точностью  $\pm 2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Авторы предложили для вычисления значений  $B$  в интервале 122—308°К уточненную ими формулу Эйкена и Д'Ора:

$$B = 20 + \frac{5881,5}{T} - \frac{5,7639 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{8,4301 \cdot 10^{20}}{T^4} - \frac{9,2783 \cdot 10^{14}}{T^6} \text{ см}^3/\text{моль}.$$

На основе экспериментальных значений второго вириального коэффициента Хершфельдер, Мак-Клур, Кертисс и Осборн [2083] вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 131^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 40 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Используя ранее опубликованные  $p-V-T$ -данные, Опфелл, Шлингер и Сейдж [3145] составили таблицы термодинамических свойств окиси азота в интервале 210—377°К для давлений от 0,7 до 204 *атм*.

**N<sub>2</sub>O (газ).** Сжимаемость полуокиси азота при давлениях 1—3 *мм* Hg в интервале температур 273—310°К определялась Кейвудом и Паттерсоном [1076]. Джонстон и Уэймер [2285] исследовали  $p-V-T$ -свойства при низких давлениях в интервале 197—298°К. В работах Батуэкаса [680, 681, 682, 684], Саттона, Эмблера и Вильямса [3908] и Боттомли [871] измерялась сжимаемость N<sub>2</sub>O при различных давлениях, но лишь при отдельных фиксированных температурах. На основании измерения скорости ультразвука Нури с сотрудниками [3105] рассчитали сжимаемость N<sub>2</sub>O в интервале 310—523°К при давлениях до 1200 *атм*. На основании  $p-V-T$ -данных Джонстон и Уэймер [2285] вычислили значения второго вириального коэффициента в интервале 197—298°К с точностью  $\pm 2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Для вычисления  $B$  в указанном температурном интервале авторы предложили уравнение, которое хорошо передает экспериментальные данные:

$$B = 32 - \frac{56115}{T} + 3,9424 \cdot \frac{10^6}{T^2} - 3,9145 \cdot \frac{10^{11}}{T^4} + 3,0747 \cdot \frac{10^{15}}{T^6}.$$

Хершфельдер, Мак-Клур, Кертисс и Осборн [2083] на основании экспериментальных данных вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 189^\circ\text{К}$  и  $b_0 = 122 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

**NH<sub>3</sub> (газ).** Первые точные измерения сжимаемости были проведены Хольстом [2109] в интервале 307—373°K при давлениях от 3 до 21 *атм*. В работе Бриджмана [936] с точностью до нескольких процентов исследовалась сжимаемость аммиака при давлениях до 15 000 *атм* в интервале 303—368°K. Кис [2381] первоначально получил *p—V—T*-данные в основном из уравнения состояния  $p = \frac{RT}{V-a} - \frac{A}{(V-b)^2}$ ; данные получены в интервале температур от 330 до 440°K при давлениях от 20 до 40 *атм*. Точность этих данных лежит в пределах 1% по объему вследствие адсорбции аммиака стенками пьезометра. В более поздней работе Киса [2382] исследовалась сжимаемость в интервале 273—483°K при давлениях от 100 до 1100 *атм* с точностью 0,25%. Мейерс и Джессуп [2869] исследовали *p—V—T*-свойства аммиака в интервале 238—578°K при давлениях от 0,9 до 28 *атм*. Эти данные получены с высокой точностью порядка 0,1%, причем для высоких температур точность составляет 0,04%. Данные Битти и Лоренса [706] охватывают интервал 323—600°K при давлениях от 14 до 120 *атм* и при помощи уравнения Битти-Бриджмана могут быть приведены в соответствие с данными Мейерса и Джессупа. Казарновский [201] получил *p—V—T*-данные для интервала 473—573°K при давлениях от 100 до 1600 *атм* с максимальной ошибкой 0,5%. Данные Казарновского находятся в соответствии с данными Киса в пределах 0,7% при 473°K. Циклис [453] исследовал сжимаемость при давлениях от 1000 до 10 000 *атм* в интервале 323—423°K и предложил эмпирическое уравнение состояния для этого интервала температур и давлений. Максимальное расхождение между экспериментальными данными и результатами расчета по уравнению состояния составляет 0,5%. Казарновский и Карапетьянц [202] на основании *p—V—T*-данных Киса, Битти и Лоренса и Казарновского составили диаграммы и таблицы термодинамических свойств NH<sub>3</sub> в интервале 423—573°K для давлений от 20 до 1000 *атм* с точностью 3%. Кроме уже упомянутых выше уравнений Киса, Битти—Бриджмана и Циклиса, было предложено большее число других уравнений состояния. Все эти уравнения состояния основаны на экспериментальных данных и справедливы в той или иной узкой области температур и давлений. Мейерс и Джессуп [2869], а затем Битти и Лоренс [706] экспериментально определили значения второго вириального коэффициента *B*. Кис [2383] предложил для *B* эмпирическое уравнение

$$B = 17,031 \left[ 24 - \frac{2316}{T} \right] e^{\frac{7744 \cdot 10^4}{T^2}} \text{ см}^3/\text{моль},$$

которое хорошо передает экспериментальные данные в интервале 238—598°K. Хершфельдер, Мак-Клур и Уикс [2084] на основании *p—V—T*-данных Мейерса и Джессупа также определили значения второго вириального коэффициента и предложили для *B* уравнение

$$B = 6,28 \left[ 1 - 0,509 e^{\frac{692}{T^2}} \right] \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Ламберт и др. [2550, 2551] на основании экспериментальных данных получили уравнение для второго вириального коэффициента

$$B = 20,8 - \frac{2,05}{T^2} \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Авторы показали, что имеется удовлетворительное согласие между значениями *B*, полученными по этой формуле, и значениями, полученными по формулам Киса и Хершфельдера, Мак-Клура и Уикса. Майерс [3016] на основании экспериментальных значений *B* также предложил эмпирическое уравнение для второго вириального коэффициента. На основании экспериментальных значений второго вириального коэффициента Роулинсон [3543], а затем Гуггенгейм [1878] вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера  $t^* = 1,0$ ,  $\epsilon/k = 317^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 22,12 \text{ см}^2/\text{моль}$ . Финк [1560] предложил эмпирическое уравнение для энтальпии, хорошо описывающее имеющиеся экспериментальные данные в пределах 0,1%. Этим же автором [1559] были предложены уравнения для энтальпии и энтропии для метастабильного состояния. Грал [1839] составил

таблицу значений энтальпии для  $\text{NH}_3$  в интервале 200—644°K при давлениях до 1088 *атм.* Дин [1350] на основании наиболее надежных экспериментальных данных опубликовал таблицы термодинамических функций в интервале 300—580°K для давлений от 1 до 1100 *атм.*

**$\text{NF}_3$  (газ).** Сжимаемость  $\text{NF}_3$  при комнатной температуре измерялась Рамасвами [3354].

**$\text{CO}$  (газ).** Наиболее полный обзор работ до 1948 г. по исследованию  $p$ — $V$ — $T$ -свойств окиси углерода приведен в работе Грэтча [1842]. Дилли [1349] получил данные в интервале 200—300°K при давлениях до 1000 *атм.* Работа Деминга и Шупа [1312] охватывает наиболее широкий температурный интервал 200-673°K при давлении до 120 *атм.* Данные Бартлетта и др. [669], охватывающие интервал 200—473°K при давлении до 1000 *атм.*, находятся в хорошем согласии с данными других авторов. Наиболее надежные  $p$ — $V$ — $T$ -данные для окиси углерода получены в 1952 г. в работе Михельса, Лаптона, Вассенара и Де-Граффа [2885] для интервала 273—423°K и для давлений до 3000 *атм.* На основании этих данных для указанного температурного интервала авторы определили значения второго вириального коэффициента. Из измерений скорости звука Ван-Иттербек и Ван-Донинк [4058] вычислили значения  $B$  для низких температур. Марон и Тернбулл [2779] через вириальные коэффициенты азота и критические постоянные  $\text{CO}$  для 200—473°K вычислили значения второго, третьего, четвертого и пятого вириальных коэффициентов.

Корнер [2779] на основании исследования эффекта Джоуля — Томсона определил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k=100,2^\circ\text{K}$  и  $b_0=67,22 \text{ см}^3/\text{моль}$ . На основании более точных  $p$ — $V$ — $T$ -данных в Бюро стандартов США [2076] получены значения  $\epsilon/k = 100,8^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 69,22 \text{ см}^3/\text{моль}$ , которые наиболее надежны. Значения силовых постоянных  $\epsilon/k = 126,3^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 64,68 \text{ см}^3/\text{моль}$ , полученные в работе Бахадура и Мадана [607a] на основании известных значений третьего вириального коэффициента окиси углерода, не могут считаться достаточно надежными, так как сами значения третьего вириального коэффициента  $\text{CO}$  были получены с невысокой точностью. Деминг и Шуп [1312], графически обработав  $p$ — $V$ — $T$ -данные Скотта [3668], Гойга [1788, 1789] и Бартлетта и др. [669], составили таблицы термодинамических функций для температур до 673°K и для давлений до 100 *атм.* Михельс [2872, 2873] на основании собственных  $p$ — $V$ — $T$ -данных определил термодинамические функции окиси углерода для температур 273—423°K и для давлений до 3000 *атм.* В Бюро стандартов США [2076] на основании уравнения состояния  $pV = RT(1 + B'p + C'p^2)$  были вычислены таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}$  для температур до 3000°K и для давлений до 100 *атм.* с точностью 10% величины поправки на неидеальность для температур выше 400°K и для давлений до 10 *атм.* и в пределах 20% величины поправки на неидеальность для более низких температур и для давлений выше 10 *атм.* На основании экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных Дин [1350] составил таблицы термодинамических свойств для интервала 273—673°K и для давлений от 0,1 до 1200 *атм.*

**$\text{CO}_2$  (газ).** Двуокись углерода — один из первых газов, для которого были проведены точные измерения сжимаемости. Впервые  $p$ — $V$ — $T$ -данные  $\text{CO}_2$  измерялись Амага [532, 533] в интервале 273—523°K при давлениях до 100 *атм.* Кесом [2345] и Лаури и Эриксон [2668] исследовали сжимаемость  $\text{CO}_2$  в критической области.

Сжимаемость двуокиси углерода при температурах ниже 273°K определялась лишь в работе Дженкина [2223]. Весьма точные измерения сжимаемости при давлении ниже 1 *атм.* были проведены Батуэкасом [683], Ги и Батуэкасом [1907] и Кеннеди [2369]. Маас и Менни [2683], Купер и Маас [1171, 1172], Кейвуд и Паттерсон [1076] и Шефер [3604] определили сжимаемость  $\text{CO}_2$  при давлениях ниже 20 *атм.* Для давлений до 36 *атм.* при температурах 273—373°K сжимаемость и летучесть  $\text{CO}_2$  определялись Хоутоном, Мак-Леоном и Питчи [2131]. Работа Мак-Кормака и Шнейдера [2690] охватывает наиболее широкий интервал температур 273—873°K при давлениях до 50 *атм.* Динглингер [1351], определяя удельный объем  $\text{CO}_2$ , измерил сжимаемость в интервале 273—403°K при давлениях до 230 *атм.* Кендалл и Сейдж [2367] определили сжимаемость двуокиси углерода в интервале 277—501°K при давлении до 680 *атм.* В работах Михельса и сотрудников [2874, 2886, 2887, 2888] получены наиболее точные  $p$ — $V$ — $T$ -данные для интервала температур 273—423°K и для давлений от 16 до 3000 *атм.* Даже для высоких давлений ошибка эксперимента не превышает 0,05%. Для давлений ниже 1000 *атм.* измерения проведены с точностью 0,02%.

Для двуокиси углерода был предложен ряд уравнений состояния. Наиболее точными являются уравнения состояния Оннеса и Кроммелина [3142], Планка и Куприянова [3264] и Битти—Бриджмана [703]. Ни одно из этих уравнений не удовлетворительно для всей области существования газообразной двуокиси углерода. Уравнение Битти—Бриджмана, вероятно, наиболее точное в интервале 273—373°K для давлений до 100 *атм*.

Михельс [2887] экспериментально определил значения второго вириального коэффициента в интервале 273—423°K и подробно рассмотрел вопрос о применении уравнения Камерлинг—Оннеса к CO<sub>2</sub> в указанном температурном интервале. Он установил, что это уравнение лучше, чем другие уравнения состояния, передает  $p$ — $V$ — $T$ -данные при давлениях выше 500 *атм*. Маргенау [2767] провел критическое сравнение теоретических и экспериментальных значений второго вириального коэффициента. Заалишвили [192] по различным данным о сжимаемости и по уравнению Битти—Бриджмана вычислил значения второго вириального коэффициента CO<sub>2</sub> в интервале 310—510°K. Мак-Кормак и Шнейдер [2691] вычислили значения второго вириального коэффициента с точностью 1% в интервале 273—873°K. Данные Мак-Кормака и Шнейдера хорошо согласуются с данными Михельса в пределах указанной точности эксперимента. Значения второго вириального коэффициента для температур 213—243°K, найденные Куком [1164], находятся в согласии с данными других исследователей.

На основании экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту Михельс [2886] определил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 189^\circ\text{K}$ ,  $b_0 = 113,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Используя экспериментальные данные для более широкого температурного интервала, Корнер [1182] получил значения  $\epsilon/k = 198^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 110 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Мак-Кормак и Шнейдер [2693] нашли, что для CO<sub>2</sub> имеются два набора значений силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 187,5^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 113,0 \text{ см}^3/\text{моль}$  для интервала 273—473°K,  $\epsilon/k = 203,3^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 75,20 \text{ см}^3/\text{моль}$  для интервала 573—1473°K. Эти значения силовых постоянных наиболее надежны.

На основании опубликованных в литературе  $p$ — $V$ — $T$ -данных Рыбкин [352] составил таблицы термодинамических свойств реального газа при давлениях до 25 *атм*. Прайс [3320] на основании данных Кеннеди [2369] вычислил значения термодинамических свойств для температур до 1000°K и для давлений до 1400 *бар*. В Бюро стандартов США [2076] на основании наиболее надежных  $p$ — $V$ — $T$ -данных были составлены таблицы термодинамических свойств для температур до 1500°K при давлении до 100 *атм*. Аналогичная работа проведена Дином [1350] в интервале 193—423°K для давлений от 0,5 до 3000 *атм*. Чжэнь [1094] на основе уравнения Битти—Бриджмана вычислил термодинамические свойства газообразной CO<sub>2</sub> для широкого интервала давлений и температур.

**CS<sub>2</sub> (газ).** Касадо, Мейси и Уайтлоу-Грей [1068] получили для второго вириального коэффициента сероуглерода при 295,15°K величину — 658 *см*<sup>3</sup>/*моль*. Боттомли и Реммингтон [874] определили значения  $B$  для сероуглерода при температурах 295,15 и 308,15°K, равные соответственно —646 и —582 *см*<sup>3</sup>/*моль*. Однако, по-видимому, более надежны измерения Боттомли и Ривса [873], которые определили значения второго вириального коэффициента при трех температурах: —849 при 295,15°K, —748 при 308,15°K и —661 *см*<sup>3</sup>/*моль* при 323,15°K. Боттомли и Ривс при определении вириальных коэффициентов использовали метод дифференциальной сжимаемости, который значительно менее чувствителен к небольшим загрязнениям исследуемого вещества по сравнению с методом определения  $B$  по измерению плотности, применявшимся Касадо, Мейси и Уайтлоу-Греем и Боттомли и Реммингтоном. Последние авторы подтверждают возможность загрязнения CS<sub>2</sub> небольшими количествами CO, что могло привести к неточности в полученных значениях  $B$  для серодорода.

О'Брайен и Алфорд [3107] на основании уравнения состояния Битти—Бриджмана составили таблицы термодинамических свойств сероуглерода в интервале 273—1088°K при давлениях до 69 *атм*.

**CH<sub>4</sub> (газ).** Наиболее полный обзор работ до 1948 г. по исследованию  $p$ — $V$ — $T$ -свойств метана опубликован Кисом [2385]. В работах Киса и сотрудников [2387, 2388] определялись  $p$ — $V$ — $T$ -данные в интервале 273—473°K при давлениях до 300 *атм*, и предложено

уравнение состояния метана для указанного интервала температур и давлений. Квалнес и Гэдди [2506] измеряли сжимаемость метана при давлениях до 1000 *атм* в интервале 203—473°К. Динглингером [1351] определены  $p$ — $V$ — $T$ -данные  $\text{CH}_4$  в интервале 223—400°К при давлениях до 230 *атм*.

Томас и Стенвинкель [3963а] измерили второй вириальный коэффициент  $\text{CH}_4$  в интервале температур 108—250°К методом измерения разницы в расширении газа по сравнению с водородом. Результаты хорошо совпадают с более ранними измерениями Михельса и Недербрегга [2889].

Шамп, Мейсон, Ричардсон и Олтман [3606] методом постоянных объемов измерили сжимаемость метана при температурах 273—423°К и давлениях от 20 до 230 *атм* с точностью 0,01%. Небольшое расхождение с данными Михельса [2897] авторы работы [3606] объясняют присутствием небольших количеств этана в метане, который применял Михельс. Из данных по сжимаемости  $\text{CH}_4$  Шамп, Мейсон, Ричардсон и Олтман определили значения вириальных коэффициентов в указанном температурном интервале. Битти и Стокмейер [707] по уравнению Битти—Бриджмана вычислили значения второго вириального коэффициента в интервале 423—573°К. Заалишвили [191] также вычислил значения  $B$  в интервале 203—477°К по хорошо согласующимся экспериментальным  $p$ — $V$ — $T$ -данным различных исследователей.

На основании экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных Михельс и Недербрегг [2889] определили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 148,2^\circ\text{K}$  и  $b = 70,16 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Шамп, Мейсон, Ричардсон и Олтман [3606] из значений второго вириального коэффициента рассчитали силовые постоянные, которые хорошо согласуются с данными Михельса и Недербрегга. Эти значения силовых постоянных более надежны, чем значения  $\epsilon/k = 148^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 67,06 \text{ см}^3/\text{моль}$ , полученные Корнером [1180] на основании кристаллографических данных. Спенсер и Фланнаган [3820] на основании экспериментальных данных предложили эмпирическое уравнение для теплоемкости метана. Следеский [3765] на основании литературных данных и с использованием уравнения состояния Бенедикта составил графики теплоемкости метана для интервала 297—1019°К и для давлений от 34 до 680 *атм*. Мейзи [2798] опубликовал обзор работ по определению теплоемкости метана.

На основании экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных Кис, Тейлор и Смит [2389] составили таблицы термодинамических свойств метана. Коркоран, Боулс, Сейдж и Лейси [1175] составили таблицы термодинамических свойств метана при низких температурах в интервале 128—294°К для давлений до 95 *атм*.

**$\text{CH}_3\text{F}$  (газ).** Кейвуд и Паттерсон [1075] измерили сжимаемость  $\text{CH}_3\text{F}$  при низких давлениях. Михельс и Виссер [2891] определили  $p$ — $V$ — $T$ -данные фторметана в интервале 273—423°К при давлениях до 150 *атм*. Кейвуд и Паттерсон на основании данных о сжимаемости определили второй вириальный коэффициент фторметана и предложили для  $B$  эмпирическое уравнение

$$\ln(-B) = 7,596 - 7,6 \cdot 10^{-3} T.$$

Хейман и Пирс [1940] вычислили значения  $B$  фторметана, измерив сжимаемость при низких давлениях порядка 0,5 *атм* в интервале 293—353°К. На основании экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных Михельс и Виссер [2891] определили значения второго вириального коэффициента в интервале 273—423°К и вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера. Эти же авторы составили таблицы термодинамических свойств фторметана в интервале 273—423°К для давлений до 150 *атм*.

**$\text{CH}_3\text{Cl}$  (газ).** Бодар [846] измерил сжимаемость хлорметана при давлениях до 4 *атм*. Рамасвами [3355] определил сжимаемость  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в интервале 298—368°К при давлениях ниже 1 *атм*. Хершфельдер, Мак-Клур и Уикс [2084] вычислили значения второго вириального коэффициента по экспериментальным  $p$ — $V$ — $T$ -данным в интервале 238—450°К и предложили для  $B$  эмпирическое уравнение

$$\ln(-B) = 8,363 - 7,61 \cdot 10^{-3} T.$$

Хейман и Пирс [1940] определили значения  $B$  в интервале 293—353°К. Роулинсон [3542] на основании экспериментальных значений  $B$  вычислил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера.

На основании экспериментальных данных Таннер, Беннинг и Матьюсон [3943] и Коб и Лонг [2450] составили таблицы термодинамических свойств хлорметана.

**CH<sub>3</sub>Br (газ).** Рамасвами [3355] измерил сжимаемость CH<sub>3</sub>Br в интервале 298—368°К при давлении менее 1 *атм.* Кертисс и Хершфельдер [1237] на основании теплоты парообразования и давления паров вычислили сжимаемость бромметана.

Хейман и Пирс [1940] по данным о сжимаемости определили значения второго вириального коэффициента в интервале 293—323°К. Фогг, Ханкс и Ламберт [1571] измерили значения  $B$  в интервале 273—373°К. Экспериментальные значения  $B$  хорошо описываются уравнением

$$\ln(-B) = 8,148 - 6,49 \cdot 10^{-3} T.$$

На основании экспериментальных значений  $B$  Байбуз [80а] рассчитал силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера.

**CH<sub>3</sub>J (газ).** Сжимаемость CH<sub>3</sub>J измерялась Рамасвами [3355] в интервале 298—368°К при давлении до 1 *атм.* Фогг, Ханкс и Ламберт [1571] определили второй вириальный коэффициент CH<sub>3</sub>J в интервале 273—373°К и предложили эмпирическое уравнение для  $B$

$$\ln(-B) = 8,366 - 6,08 \cdot 10^{-3} T.$$

На основании этих экспериментальных значений Байбуз [80а] вычислил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера.

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (газ).** Сугавара и Нодзава [3896] исследовали термодинамические свойства дихлорметана в интервале 248—328°К при давлениях от 0,04 до 2 *атм.* Масия и Пена [2799] определили значения второго вириального коэффициента в интервале 323—423°К. Дзунг [1439] и Коб и Лонг [2450] на основании экспериментальных данных составили таблицы термодинамических свойств CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**CHF<sub>3</sub> (газ).** Рамасвами [3355] определил сжимаемость CHF<sub>3</sub> в интервале 298—368°К при давлениях до 1 *атм.* Ламберт и сотрудники [2550] измерили  $p$ — $V$ — $T$ -данные в интервале 313—403°К при давлениях до 1 *атм.* Фогг, Ханкс и Ламберт [1571] определили значения второго вириального коэффициента CHF<sub>3</sub>. Экспериментальные значения  $B$  в интервале 273—373°К хорошо передаются уравнением

$$\ln(-B) = 14,636 - 2,93 \cdot 10^{-2} T.$$

**CHF<sub>2</sub>Cl (газ).** Беннинг и Мак-Харнесс [744] опубликовали обзор работ по определению  $p$ — $V$ — $T$ -данных CHF<sub>2</sub>Cl. Этими же авторами предложено уравнение состояния и составлены таблицы термодинамических свойств.

**CHFCl<sub>2</sub> (газ).** В 1939 г. были опубликованы обзоры [744, 3961] работ по определению  $p$ — $V$ — $T$ -данных CHFCl<sub>2</sub>. В этих же обзорах приводятся термодинамические свойства CHFCl<sub>2</sub>.

Хершфельдер, Мак-Клур и Уикс [2084] на основании данных о сжимаемости определили значения второго вириального коэффициента в интервале 238—450°К. Роулинсон [3542] на основании этих экспериментальных значений  $B$  вычислил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера.

**CHCl<sub>3</sub> (газ).** Сжимаемость CHCl<sub>3</sub> в интервале 298—368°К при давлениях ниже 1 *атм.* была исследована Рамасвами [3355]. Ламберт, Робертс, Роулинсон и Уилкинсон [2550] на основании собственных  $p$ — $V$ — $T$ -измерений вычислили значения второго вириального коэффициента CHCl<sub>3</sub> в интервале 323—383°К. На основании этих значений  $B$  авторы рассчитали силовые постоянные межмолекулярного потенциала Стокмейера. Франсис и Мак-

Глашан [1591] измерили значения  $B$  в интервале 316—398°K. Значения  $B$ , полученные Франсисом и Мак-Глашаном, хорошо согласуются с данными предыдущих авторов и могут быть переданы уравнением

$$B = 83 - 1,12 \frac{10^8}{T^2} \text{ см}^3/\text{моль}.$$

На основании экспериментальных данных Коб и Лонг [2450] вычислили термодинамические свойства  $\text{CHCl}_3$ .

**$\text{CF}_4$  (газ).** Мак-Кормак и Шнейдер [2692, 2693] измерили сжимаемость четырехфтористого углерода в интервале 273—673°K при давлении до 50 *атм* и определили значения  $B$  в этом температурном интервале. Доуслин, Гарриссон, Мур и Мак-Каллох [1390а] также измерили сжимаемость  $\text{CF}_4$  в интервале 273—623°K при давлении до 394 *атм*. На основании результатов измерений сжимаемости в этой работе [1390а] определены значения второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов. Значения второго вириального коэффициента, полученные в работах [2692, 2693] и [1390а], хорошо согласуются между собой. Мак-Кормак и Шнейдер [2693] определили значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 153^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 130,97 \text{ см}^3/\text{моль}$ , которые практически совпадают со значениями силовых постоянных, рекомендованными в работе [1390а] и принятыми в настоящем Справочнике.

**$\text{CF}_3\text{Cl}$  (газ).** Беннинг и Мак-Харнесс [745] определили  $p$ — $V$ — $T$ -данные  $\text{CF}_3\text{Cl}$ . Авторы предложили уравнение состояния и вычислили термодинамические свойства  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

**$\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (газ).** Баффингтон и Гилки [1009] определили  $p$ — $V$ — $T$ -данные и предложили уравнение состояния для  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . На основании полученных  $p$ — $V$ — $T$ -данных Беннинг и Мак-Харнесс [745] рассчитали термодинамические свойства  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Хершфельдер, Мак-Клур и Уикс [2084] на основании наиболее надежных  $p$ — $V$ — $T$ -данных вычислили значения второго вириального коэффициента в интервале 238—311°K. Значения  $B$ , полученные Мейзи [2796], согласуются с данными предыдущих авторов. На основании уравнения состояния  $pV = RT + B'p + C'p^2$  Мейзи [2796] составил таблицы термодинамических свойств  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  в интервале 200—1500°K.

**$\text{CFCl}_3$  (газ).** На основании собственных  $p$ — $V$ — $T$ -данных Беннинг и Мак-Харнесс [744, 745, 746, 747] определили термодинамические свойства  $\text{CFCl}_3$ . Павлова [329] провела экспериментальное исследование основных термодинамических свойств  $\text{CFCl}_3$ .

На основании наиболее точных  $p$ — $V$ — $T$ -данных [3962] Хершфельдер, Мак-Клур и Уикс [2084] определили значения  $B$  в интервале 238—450°K. На основании этих значений  $B$  Байбуз [80а] рассчитал силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса.

**$\text{CCl}_4$  (газ).** Рамасвами [3355] определил сжимаемость четыреххлористого углерода в интервале 298—368°K при давлениях до 1 *атм*. Касадо, Мейси и Уайтлоу-Грей [1068] определили значение второго вириального коэффициента  $\text{CCl}_4$  при 295,15°K, равное  $-1107 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Применив более совершенную аппаратуру, Боттомли и Реммингтон [874] для этой же температуры получили  $B = -1283 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Ламберт и сотрудники [2550] измерили сжимаемость  $\text{CCl}_4$  в интервале 313—403°K при давлениях до 1 *атм*. Этими авторами из уравнения Бертло были вычислены значения второго вириального коэффициента для интервала 313—353°K. Франсис и Мак-Глашан [1591] определили второй вириальный коэффициент  $\text{CCl}_4$  в интервале 316—343°K. Экспериментальные значения  $B$ , полученные Франсисом и Мак-Глашаном в указанном температурном интервале, могут быть переданы уравнением

$$B = 575 - \frac{2 \cdot 10^8}{T^2} \text{ см}^3/\text{моль}$$

и находятся в хорошем согласии с результатами работы Ламберта и сотрудников. Однако эти результаты, особенно в верхней части исследованного температурного интервала, значительно отличаются от данных Эйкена и Мейера [1502]. Ламберт и сотрудники [2550] установили, что при температуре выше 353°K  $\text{CCl}_4$  энергично реагирует с ртутью манометра, что не позволяет провести измерения  $B$  и может быть причиной ошибки в измеренных значениях  $B$  и для температур ниже 353°K.

**CBr<sub>4</sub> (газ).** Маршалл и Стейвли [2784] исследовали изотермическую сжимаемость CBr<sub>4</sub> в интервале 300—356° К при давлениях до 50 *атм*.

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (газ).** Полные обзоры работ по определению *p—V—T*-данных этилена опубликованы Кисом [2385] и Нелсоном, Обертом и Эванстоном [3038]. Наиболее надежные данные по сжимаемости C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> получены в работе Михельса и Гельдерманса [2877], которые определили сжимаемость этилена в интервале 273—423° К при давлениях до 3000 *атм* с точностью 0,01%. На основании данных о сжимаемости этилена при низких давлениях Ропер [3479] определил второй вириальный коэффициент в интервале 199—343° К. Хершфельдер, Бэрд и Спотц [2081], используя *p—V—T*-данные C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> из работы Михельса и Гельдерманса, определили второй и третий вириальные коэффициенты этилена в интервале 273—423° К и вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса. На основании экспериментальных *p—V—T*-данных Дин и Хедли [1350] составили таблицы термодинамических свойств этилена в интервале 273—423° К при давлениях до 250 *атм*.

**C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F (газ), C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl (газ).** Фогг и Ламберт [1572] предложили эмпирические уравнения для второго вириального коэффициента моногалогензамещенных этилена:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_3\text{F}: \ln(-B) &= 8,538 - 9,67 \cdot 10^{-3} T, \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}: \ln(-B) &= 7,218 - 4,01 \cdot 10^{-3} T. \end{aligned}$$

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (газ).** Мирс с сотрудниками [2826] на основании экспериментального исследования *p—V—T*-свойств C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> в интервале 233—353° К определили для 1,1-дифторэтилена постоянные в уравнении состояния Битти—Бриджмана и для интервала 233—298° К составили таблицы термодинамических свойств насыщенного пара C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Фогг и Ламберт [1572] предложили эмпирическое уравнение для второго вириального коэффициента 1,1-дифторэтилена

$$\ln(-B) = 8,435 - 10,41 \cdot 10^{-3} T.$$

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (газ).** Сугавара и Нодзава [3897] на основании своих экспериментальных исследований опубликовали таблицы термодинамических свойств C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Фогг и Ламберт [1572] предложили эмпирические уравнения для второго вириального коэффициента цис-дихлорэтилена

$$\ln(-B) = 8,830 - 6,02 \cdot 10^{-3} T$$

и транс-дихлорэтилена

$$\ln(-B) = 9,221 - 7,43 \cdot 10^{-3} T.$$

**C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl (газ).** Мирс с сотрудниками [2826] исследовали *p—V—T*-свойства 2-хлор-1,1-дифторэтилена. В этой же работе определены постоянные уравнения Битти—Бриджмана и для интервала 233—393° К приведены таблицы термодинамических свойств C<sub>2</sub>HF<sub>2</sub>Cl.

**C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (газ), C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (газ).** Фогг и Ламберт [1572] предложили эмпирические уравнения для второго вириального коэффициента трихлорэтилена

$$\ln(-B) = 9,186 - 5,98 \cdot 10^{-3} T$$

и тетрафторэтилена

$$\ln(-B) = 9,255 - 12,82 \cdot 10^{-3} T.$$

**C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl (газ).** Оливер, Гризارد и Каннингем [3130] исследовали *p—V—T*-свойства хлор-трифторэтилена в интервале от 298 до 379° К при низких давлениях.

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (газ).** Наиболее точные измерения сжимаемости ацетилена при 273 и 298° К при давлении до 12 *атм* проведены Самешима [3576]. Вестин [4104] измерил сжимаемость при 298° К для давлений до 1,5 *атм*. Шефер [3604] определил второй вириальный коэффициент ацетилена в интервале 200—273° К. Боттомли, Ривс и Сейфлю [873] исследовали *p—V—T*-свойства в интервале 273—313° К при давлении 0,2 *атм* и определили в указанном температурном интервале значения второго вириального коэффициента. На основании данных Шефера,

Вестина и Боттомли, Ривса и Сейфлю авторами Справочника вычислены силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса. На основании экспериментальных данных о  $p$ — $V$ — $T$ -свойствах Дин [1350] составил таблицы термодинамических функций ацетилена в интервале 160—320°K для давлений от 0,1 до 100 *атм*. Уйбер [4191] составил таблицы термодинамических свойств  $C_2H_2$  в интервале 273—523°K для давлений до 140 *атм*.

**$C_2N_2$  (газ).** Хейман, Мак-Манами и Пирс [1939] определили значения второго вириального коэффициента дициана в интервале 308—423°K с точностью  $\pm 4$  *см<sup>3</sup>/моль*. В этой же работе вычислены надежные значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса.

**$SiF_4$  (газ).** Молес [2936] на основании экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных определил летучесть  $SiF_4$ . Хейман, Мак-Манами и Пирс [1939] определили значения второго вириального коэффициента в интервале 293—353°K с точностью  $\pm 4$  *см<sup>3</sup>/моль*. В этой же работе вычислены силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса, которые достаточно надежны, поскольку они были подтверждены в более поздней работе Хеймана и Ламберта [1937].

**$BF_3$  (газ).** Брукс и Ро [979, 3403а] экспериментально подтвердили, что значения второго вириального коэффициента  $BF_3$  могут быть достаточно точно вычислены при помощи значений силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса, полученных на основании измерения вязкости трехфтористого бора [2695].

**$BCl_3$  (газ).** Хоз, Маккензи и Ро [1977] на основании измерения вязкости  $BCl_3$  определили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса. По аналогии с  $BF_3$  эти значения силовых постоянных, по-видимому, могут быть приняты для вычисления вириальных коэффициентов.

**Hg (газ).** Эпстейн и Пауэрс [1486] на основании исследования вязкости паров ртути в интервале 491—883°K определили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса. Эти авторы также вычислили значения второго вириального коэффициента паров Hg и предложили для  $B$  уравнение

$$B = 56,4 - 43,82 e^{\frac{665}{T}} \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Эк [1446] на основании экспериментальных данных составил таблицы и диаграммы термодинамических свойств паров ртути.

**He (газ).** Наиболее полный обзор работ по исследованию  $p$ — $V$ — $T$ -свойств гелия приведен в работе Грэтча [1842]. Бриджман [936] определил сжимаемость гелия в интервале температур 303—368°K при давлениях от 3000 до 15 000 *атм*. Таннер и Маккон [3942] исследовали  $p$ — $V$ — $T$ -свойства He в интервале 298—448°K при давлениях от 30 до 125 *атм*. Уиб, Гэдди и Хейнс [4256] измерили сжимаемость гелия при температурах от 203 до 473°K и при давлениях до 1000 *атм*. Сжимаемость He при высоких температурах (до 873°K) измерялась Шнейдером и Даффи [3646].

В работе Заалишвили [193] приведен достаточно полный обзор работ по определению экспериментальных значений вириальных коэффициентов гелия. Наиболее надежные значения второго вириального коэффициента гелия в интервале 273—1473°K получены в работах Шнейдера и Даффи [3646] и Интема и Шнейдера [4356]. Точность измерений значений  $B$  в этих работах достигает примерно 0,5% при 273°K и 3,5% при 1473°K.

Уайт, Рубин, Камки и Джонстон [4239а] исследовали сжимаемость гелия в интервале температур 20—300°K при давлениях 1—33 *атм*. На основании полученных результатов авторы вычислили значения второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов в указанном интервале. На основании экспериментальных значений  $B$ , полученных при низких температурах, Михельс и Ваутерс [2896] вычислили значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса и квантово-механический параметр  $\lambda^*$ . Симмонс [3726] на основании экспериментальных  $p$ — $V$ — $T$ -данных составил таблицы термодинамических свойств гелия.

**Ne (газ).** Кроммелин, Мартинер и Оннес [1223] определили  $p$ — $V$ — $T$ -данные неона в интервале 56—293°K при давлениях до 93 *атм.* На основании экспериментальных данных о сжимаемости Маслан и Литман [2800] составили диаграммы сжимаемости для неона в интервале 36—666°K и для давлений до 3500 *атм.* Николсон и Шнейдер [3068] измерили сжимаемость неона при температурах от 273 до 973°K и при давлениях от 10 до 80 *атм.*

Кесом и Ламмерен [2347] вычислили значения второго вириального коэффициента в интервале 30—80°K по данным о скорости звука. В этой работе они использовали для более высоких температур значения  $B$ , вычисленные Кроммелином, Мартинером и Оннесом [1223] по данным о сжимаемости. Николсон и Шнейдер [3068] на основании данных о сжимаемости неона вычислили значения  $B$  в интервале 273—973°K. Холборн и Отто [2103] на основании экспериментальных значений  $B$  вычислили силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 34,9^\circ\text{K}$ ,  $b_0 = 27,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Корнер [1183] из данных о кристаллической структуре Ne и из экспериментальных значений  $B$  получил значения силовых постоянных  $\epsilon/k = 36,3^\circ\text{K}$ ,  $b_0 = 28,14 \text{ см}^3/\text{моль}$ . По-видимому, наиболее точные значения силовых постоянных получены Баккингом [1003] на основании тщательной обработки экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту.

**Ar (газ).** Первые точные измерения сжимаемости аргона проведены Оннесом и Кроммелином [3142] для низкотемпературного интервала 123—293°K и при давлениях от 1 до 62 *атм.* Позднее Крег [1209] получил более точные данные для указанного низкотемпературного интервала. Данные Холборна и сотрудников [2101, 2102, 2103, 2104] охватывают температурный интервал 73—673°K при давлениях до 105 *атм.* В работе Нури и сотрудников [3105] на основании измерений скорости ультразвука определена сжимаемость аргона от критической температуры до 523°K при давлениях до 1200 *атм.* Таннер и Маккон [3942] измерили сжимаемость аргона между 298 и 448°K при давлениях от 30 до 125 *атм.* Сжимаемость аргона при низких давлениях в интервале 273—373°K измерялась Ойши [3121]. Бриджман [938, 939] определил  $p$ — $V$ — $T$ -данные аргона при высоких давлениях до 15 000 *атм.* в интервале 100—328°K. Наиболее точные  $p$ — $V$ — $T$ -данные получены Михельсом и сотрудниками [2894] в интервале 273—423°K при давлениях до 2900 *атм.* В более поздней работе Михельс, Левелт и Де-Графф [2882] измерили сжимаемость аргона при температурах 118—248°K при давлениях до 1050 *атм.* Уолли, Лупьен и Шнейдер [4229, 4230] измерили сжимаемость аргона в интервале 273—873°K при давлениях 10—80 *атм.*

Ван-Иттербек и Пэмел [4060] из измерений скорости звука вычислили значения второго вириального коэффициента аргона в интервале 80—273°K. В работе Керра [2373] приводятся наиболее надежные значения  $B$  аргона для низких температур. Бэрд и Спотц [821] экспериментально определили значения второго вириального коэффициента в интервале 100—323°K.

Лекок [2579a] провел экспериментальное определение уравнения состояния аргона до 1273°K и 1000 *атм.* Из этих данных автор определил второй, третий и четвертый вириальные коэффициенты и провел сравнение с вириальными коэффициентами, рассчитанными на основании различных межмолекулярных потенциалов аргона. Наилучшее согласие получено для потенциала ехр-6, где отталкивание представлено экспоненциальной функцией, а притяжение, как и в потенциале Леннарда-Джонса, — шестой степенью. Однако имеется удовлетворительное согласие и для потенциала Леннарда-Джонса.

Михельс и сотрудники [2892] из  $p$ — $V$ — $T$ -данных определили значения  $B$  в интервале 273—423°K. По данным о сжимаемости Уолли, Лупьен и Шнейдер [4229, 4230] вычислили значения второго и третьего вириальных коэффициентов в интервале 173—873°K. На основании кристаллографических данных и экспериментальных значений  $B$  Корнер [183] вычислил силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 119,3^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 51,71 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Михельс и сотрудники [2893] на основании  $p$ — $V$ — $T$ -данных для силовых постоянных предложили значения  $\epsilon/k = 119,8^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 49,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Уолли и Шнейдер [4232] на основании экспериментальных значений  $B$ , полученных в интервале 173—873°K, вычислили значения силовых постоянных  $\epsilon/k = 119,49 \pm 0,33^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 49,92 \pm 0,35 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Томас [3966] сравнил вычисленные и экспериментальные значения  $B$  и показал, что значения силовых постоянных, предложенные Уолли и Шнейдером, наиболее точны.

Бахадур и Мадан [607a] на основании известных в литературе результатов определения значений третьего вириального коэффициента вычислили значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала аргона. Ввиду большой чувствительности третьего вириального коэффициента к форме межмолекулярного потенциала значения силовых постоянных, найденных по величинам третьего вириального коэффициента, могут быть весьма надежны. Но так как точность использовавшихся авторами значений третьего вириального коэффициента была невелика, в настоящее время нет оснований считать, что значения силовых постоянных аргона  $\epsilon/k = 120,5^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 50,42 \text{ см}^3/\text{моль}$ , рекомендуемые в работе Бахадур и Мадана, более надежны, чем значения, предложенные Уолли и Шнейдером.

Михельс и сотрудники [2883, 2895] на основании  $p$ — $V$ — $T$ -данных составили таблицы термодинамических свойств аргона в интервале  $273$ — $423^\circ\text{K}$  для давлений до  $2900 \text{ атм}$ . Уолли [4229] на основании экспериментальных данных о сжимаемости составил таблицы термодинамических свойств Ar в температурном интервале  $173$ — $873^\circ\text{K}$  и для давлений до  $80 \text{ атм}$ . Таблицы термодинамических свойств аргона, составленные в Бюро стандартов США [2076] на основании экспериментальных данных о  $p$ — $V$ — $T$ -свойствах, и уравнения состояния с вириальными коэффициентами охватывают интервал температур  $300$ — $3000^\circ\text{K}$  и интервал давлений  $1$ — $100 \text{ атм}$ . Дин [1351] составил таблицы термодинамических свойств Ar в интервале  $273$ — $423^\circ\text{K}$  для давлений до  $3000 \text{ атм}$  на основании наиболее точных экспериментальных данных о сжимаемости аргона.

**Kr (газ).** Битти, Брирли и Барриаулт [704] исследовали сжимаемость криптона в интервале  $273$ — $573^\circ\text{K}$  при давлениях от  $45$  до  $470 \text{ атм}$ . При более высоких температурах  $273$ — $873^\circ\text{K}$  и при давлениях от  $10$  до  $80 \text{ атм}$  сжимаемость криптона измерялась Уолли и Шнейдером [4231].

Как Битти, Брирли и Барриаулт [705], так и Уолли и Шнейдер [4231] на основании экспериментальных данных о сжимаемости определили значения второго вириального коэффициента криптона в указанных температурных интервалах. Корнер [1180] на основании кристаллографических данных вычислил значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 159^\circ\text{K}$ ,  $b_0 = 58,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Битти, Брирли и Барриаулт [705] на основании значений второго вириального коэффициента получили  $\epsilon/k = 172,7^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 58,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Как показано Томасом [3966], Уолли и Шнейдер [4232] получили наиболее точные значения силовых постоянных  $\epsilon/k = 166,67 \pm 0,47^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 62,92 \pm 0,44 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Значения силовых постоянных  $\epsilon/k = 193,7^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 64,87 \text{ см}^3/\text{моль}$ , полученные в работе Бахадур и Мадан [607a] на основании известных значений третьего вириального коэффициента криптона, не могут считаться достаточно надежными, так как сами значения третьего вириального коэффициента были получены с невысокой точностью.

**Xe (газ).** Сжимаемость ксенона исследовалась Битти, Барриаултом и Брирли [705] в интервале  $17$ — $300^\circ\text{K}$  при давлениях до  $300 \text{ атм}$ . Эти авторы на основании измерений сжимаемости определили в этом температурном интервале значения второго и третьего вириальных коэффициентов.  $p$ — $V$ — $T$ -данные, полученные Михельсом, Вассенаром и Лауверсом [2892], охватывают интервал  $273$ — $423^\circ\text{K}$  при давлениях до  $2800 \text{ атм}$ . Уолли, Лупьен и Шнейдер [4230] измерили сжимаемость ксенона при температурах  $273$ — $973^\circ\text{K}$  и давлениях от  $8$  до  $50 \text{ атм}$ . Кроме того, как Михельс, Вассенар и Лауверс, так и Уолли, Лупьен и Шнейдер определили второй и третий вириальные коэффициенты.

Корнер [1180] на основании кристаллографических данных определил значения силовых постоянных межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса:  $\epsilon/k = 228^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 79,11 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Ньюитт [3062] получил  $\epsilon/k = 217^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 78,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ . На основании экспериментальных значений  $B$  Битти, Барриаулт и Брирли [705] нашли  $\epsilon/k = 224,5^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 84,65 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Значения силовых постоянных  $\epsilon/k = 212,8^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 94,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ , найденные Михельсом, Вассенаром и Лауверсом [2892], значительно отличаются от данных других авторов. Наиболее точные значения силовых постоянных ксенона  $\epsilon/k = 225,3 \pm 1,1^\circ\text{K}$  и  $b_0 = 84,96 \pm 0,84 \text{ см}^3/\text{моль}$ , как показал Томас [3966], получены Уолли и Шнейдером [4232] на основании кристаллографических данных и экспериментальных значений  $B$ .

На основании экспериментальных данных о сжимаемости ксенона Михельс, Вассенар, Волкерс и Даусон [2893] составили таблицы термодинамических свойств Xe в интервале  $273$ — $423^\circ\text{K}$  для давлений до  $2800 \text{ атм}$ .

## КРИТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Принятые значения критических постоянных некоторых рассматриваемых в Справочнике веществ приведены в табл. 321. Эти значения частично принимались по литературным данным и частично оценивались методом, изложенным ниже.

Для большинства соединений с температурой кипения выше  $500^\circ\text{K}$  в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о критических постоянных. Так как экспериментальное определение критических постоянных веществ с высокими температурами кипения — весьма сложная задача, то для оценки значений этих величин был предложен ряд эмпирических соотношений. В работе Коба и Линна [2451] дан подробный обзор соотношений, предложенных различными авторами до 1953 г. Однако эти соотношения получены на основании экспериментальных данных для веществ с невысокими температурами кипения и их применение для оценки критических постоянных веществ с высокими температурами кипения не получило ни теоретического, ни экспериментального обоснования.

Прюдом [3341, 3342, 3343] предложил простое, но неточное соотношение между критической температурой и температурами кипения и плавления

$$T_{\text{кр}} = T_{\text{кип}} + T_{\text{пл}}, \quad (\text{П6.1})$$

где  $T'_{\text{кип}}$  — температура кипения при 760 мм Hg. Возможность применения формулы Прюдома для оценки критических температур высококипящих жидкостей весьма сомнительна, так как даже для низкокипящих веществ эта формула имеет очень много исключений. Наиболее высококипящими веществами, для которых в настоящее время имеются более или менее надежные значения критических постоянных, являются фосфор, сера и ртуть. Оценка значений  $T_{\text{кр}}$  для этих веществ по формуле Прюдома приводит к значениям, сильно отличающимся от экспериментальных. Так, например, для ртути получается значение  $T_{\text{кр}} = 865^\circ\text{K}$ , в то время как экспериментальное значение  $T_{\text{кр}} = 1733^\circ\text{K}$ .

Гальдберг [1884] нашел, что для многих веществ справедливо соотношение

$$T_{\text{кр}} = 1,55 T_{\text{кип}}. \quad (\text{П6.2})$$

Некоторые авторы [1968, 3562] применили эту формулу для оценки критических температур щелочных и щелочно-земельных металлов. Однако точность полученных значений критических температур трудно оценить. Кроме того, следует указать, что для фосфора, серы и ртути отношение  $T_{\text{кр}}/T_{\text{кип}}$  соответственно равно 1,75; 1,83 и 2,75.

Лоренц и Герц [2655] на основании принципа соответственных состояний и соотношения Гальдберга предложили для солей щелочных металлов соотношения

$$T_{\text{кр}} = 2,273 T_{\text{пл}} \quad (\text{П6.3})$$

и

$$V_{\text{кр}} = 3,121 V_{\text{пл}}, \quad (\text{П6.4})$$

где  $V_{\text{кр}}$  — критический объем, а  $V_{\text{пл}}$  — удельный объем при температуре плавления.

## Принятые значения критических постоянных

| Вещество                       | $T_{кр}, ^\circ K$ | Ссылка       | $p_{кр}, атм$ | Ссылка       | $V_{кр}, см^3/моль$ | Ссылка       |
|--------------------------------|--------------------|--------------|---------------|--------------|---------------------|--------------|
| O <sub>2</sub>                 | 154,77             | [2097]       | 50,14         | [2097]       | 78                  | [2451]       |
| O <sub>3</sub>                 | 261,05             | [2224]       | 54,6          | [2224]       | 89,4                | [3442]       |
| H <sub>2</sub>                 | 33,23              | [4235]       | 12,797        | [4235]       | 64,99               | [2805]       |
| H <sub>2</sub> O               | 647,4              | [2451]       | 218,3         | [2451]       | 56                  | [2451]       |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 730                | [3599]       | 214           | [3599]       | —                   | —            |
| D <sub>2</sub>                 | 38,35              | [1616, 1617] | 16,432        | [1616, 1617] | 60,3                | [1616, 1617] |
| DH                             | 35,91              | [570, 2098]  | 14,64         | [570, 2098]  | 62,8                | [570, 2098]  |
| D <sub>2</sub> O               | 644,2              | [3129]       | 215,7         | [3129]       | 54,8                | [1447]       |
| T <sub>2</sub>                 | 43,7               | [1942]       | 20,8          | [1942]       | 53,7                | [1942]       |
| HT                             | 38,3               | [1616]       | 16,4          | [1616]       | 60,3                | [1616]       |
| DT                             | 39,5               | [1616]       | 17,3          | [1616]       | 58,5                | [1616]       |
| He                             | 5,25               | [2451]       | 2,26          | [2451]       | 57,8                | [2451]       |
| Ne                             | 44,5               | [2451]       | 26,9          | [2451]       | 41,7                | [2451]       |
| Ar                             | 151                | [2451]       | 48,0          | [2451]       | 75,2                | [2451]       |
| Kr                             | 209,4              | [2451]       | 54,3          | [2451]       | 92,2                | [2451]       |
| Xe                             | 289,74             | [4195]       | 57,64         | [4197]       | 119,5               | [1917]       |
| F <sub>2</sub>                 | 144                | [1042]       | 55            | [1042]       | —                   | —            |
| F <sub>2</sub> O               | 215                | [553]        | 48,9          | [553]        | 97,6                | [553]        |
| HF                             | 461                | [1592]       | 64,1          | [1592]       | 69                  | [1592]       |
| Cl <sub>2</sub>                | 417                | [3214]       | 76,1          | [3214]       | 124                 | [3214]       |
| HCl                            | 324,6              | [2451]       | 81,5          | [2451]       | 48                  | [2451]       |
| Br <sub>2</sub>                | 584                | [3613]       | 102           | [3613]       | 135                 | [2180]       |
| HBr                            | 363,2              | [2451]       | 84,0          | [2451]       | 98                  | [2451]       |
| J <sub>2</sub>                 | 826                | [3402]       | —             | —            | —                   | —            |
| HJ                             | 423                | [2451]       | 81,0          | [2451]       | 117                 | [2451]       |
| S                              | 1313               | [2451]       | 116           | [2451]       | 80                  | [2451]       |
| SO <sub>2</sub>                | 430,7              | [2451]       | 77,8          | [2451]       | 122                 | [2451]       |
| SO <sub>3</sub>                | 491,4              | [799]        | 83,8          | [799]        | 126                 | [799]        |
| H <sub>2</sub> S               | 373,6              | [2451]       | 88,9          | [2451]       | 97,7                | [2451]       |
| SF <sub>4</sub>                | 347                | [985]        | —             | —            | —                   | —            |
| SF <sub>6</sub>                | 318,7              | [2694]       | 37,113        | [2694]       | 194,3               | [585]        |
| N <sub>2</sub>                 | 126,25             | [4236]       | 33,54         | [4236]       | 90,1                | [2807]       |
| NO                             | 180                | [2451]       | 64            | [2451]       | 58                  | [2451]       |
| NO <sub>2</sub>                | 431                | [2451]       | 100           | [2451]       | 82                  | [2451]       |
| N <sub>2</sub> O               | 309,7              | [2451]       | 71,7          | [2451]       | 96,3                | [2451]       |
| NH <sub>3</sub>                | 405,5              | [2451]       | 111,3         | [2451]       | 72,48               | [2451]       |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 653                | [999]        | 145           | [999]        | —                   | —            |
| NF <sub>3</sub>                | 233,9              | [2218]       | 44,72         | [2218]       | —                   | —            |
| P                              | 968                | [3799]       | 824           | [3799]       | —                   | —            |
| PF <sub>3</sub>                | 271,1              | [866, 867]   | 42,69         | [866, 867]   | —                   | —            |
| C                              | >20 000            | Оценка       | —             | —            | —                   | —            |
| CO                             | 132,91             | [2803, 2804] | 34,529        | [2803, 2804] | 93,06               | [2803, 2804] |
| CO <sub>2</sub>                | 304,19             | [2874]       | 72,85         | [2874]       | 94,04               | [2874]       |
| CH <sub>4</sub>                | 190,55             | [2056a]      | 45,41         | [2056a]      | 99                  | [2451]       |
| CF <sub>4</sub>                | 227,7              | [2451]       | 36,9          | [2451]       | 136                 | [2451]       |
| CH <sub>3</sub> F              | 317,8              | [2451]       | 58,0          | [2451]       | 113                 | [2451]       |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | 356                | [470]        | —             | —            | —                   | —            |
| CHF <sub>3</sub>               | 300                | [470]        | —             | —            | —                   | —            |

Таблица 321 (продолжение)

| Вещество                                     | $T_{кр}, ^\circ K$ | Ссылка | $\rho_{кр}, атм$          | Ссылка | $V_{кр}, см^3/моль$ | Ссылка |
|--|--------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------|--------|
| CCl <sub>4</sub>                             | 556,4              | [2451] | 45                        | [2451] | 275                 | [2451] |
| Cl <sub>2</sub> CO                           | 445                | [2451] | 56                        | [2451] | 190                 | [2451] |
| CH <sub>3</sub> Cl                           | 416,3              | [2451] | 65,9                      | [2451] | 143                 | [2451] |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 510                | [2451] | 60                        | [2451] | —                   | —      |
| CHCl <sub>3</sub>                            | 536,6              | [2451] | 54                        | [2451] | 240                 | [2451] |
| CF <sub>3</sub> Cl                           | 302                | [2451] | 39                        | [2451] | 218                 | [2451] |
| CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 384,7              | [2451] | 39,6                      | [2451] | 218                 | [2451] |
| CFCI <sub>3</sub>                            | 471,2              | [2451] | 43,2                      | [2451] | 248                 | [2451] |
| CH <sub>2</sub> FCI                          | 427                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CBr <sub>4</sub>                             | 715                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CH <sub>3</sub> Br                           | 464                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHBr <sub>3</sub>                            | 662                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CF <sub>3</sub> Br                           | 333                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>              | 464                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CFBr <sub>3</sub>                            | 591                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CH <sub>2</sub> FBr                          | 440                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHF <sub>2</sub> Br                          | 409                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHFBr <sub>2</sub>                           | 532                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CCl <sub>3</sub> Br                          | 600                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>             | 653                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CClBr <sub>3</sub>                           | 700                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CH <sub>2</sub> ClBr                         | 575                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHCl <sub>2</sub> Br                         | 582                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHClBr <sub>2</sub>                          | 627                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CF <sub>2</sub> ClBr                         | 430                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CFCI <sub>2</sub> Br                         | 520                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CFCIBr <sub>2</sub>                          | 570                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CH <sub>3</sub> J                            | 528                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>               | 608                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHJ <sub>3</sub>                             | 690                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CF <sub>3</sub> J                            | 359                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CF <sub>2</sub> J <sub>2</sub>               | 477                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| CHF <sub>2</sub> J                           | 459                | [470]  | —                         | —      | —                   | —      |
| COS  | 375,4              | [3194] | 62                        | [3867] | —                   | —      |
| CS <sub>2</sub>                              | 552                | [2451] | 78                        | [2451] | 170                 | [2451] |
| HCN  | 456,65             | [914]  | 53,2                      | [914]  | 138,6               | [914]  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                | 309,65             | [2708] | 61,6                      | [2708] | 113                 | [2451] |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                | 282,42             | [2336] | 50,6                      | [2336] | 123,6               | [2336] |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | 303,2              | [2826] | 43,8                      | [2826] | 154                 | [2626] |
| C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>                | 306,45             | [3422] | 38,9                      | [3422] | 173                 | [3422] |
| C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> CI             | 379,0              | [3130] | 40,1                      | [3130] | 211                 | [3130] |
| C <sub>2</sub> HF <sub>2</sub> Cl            | 400,6              | [2826] | 44,0                      | [2826] | 197                 | [2826] |
| C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>                | 400                | [2451] | 59                        | [2451] | —                   | —      |
| Si   | >6000              | Оценка | —                         | —      | —                   | —      |
| SiO <sub>2</sub>                             | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| SiF <sub>4</sub>                             | 259,0              | [869]  | 36,66                     | [869]  | —                   | —      |
| SiCl <sub>4</sub>                            | 506,8              | [3189] | —                         | —      | —                   | —      |
| SiC  |                    |        | Разлагается ниже $T_{кр}$ |        |                     |        |
| Pb   | 4500               | Оценка | 500                       | Оценка | —                   | —      |
| PbO  | 5300               | »      | 3250                      | »      | —                   | —      |

Таблица 321 (окончание)

| Вещество                       | $T_{кр}, ^\circ K$ | Ссылка | $p_{кр}, атм$             | Ссылка | $V_{кр}, см^3/моль$ | Ссылка |
|--------------------------------|--------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------|--------|
| PbF <sub>2</sub>               | 3150               | Оценка | 215                       | Оценка | —                   | —      |
| Hg                             | 1733               | [816]  | 1640                      | [816]  | 48                  | [4063] |
| Zr                             | >6000              | Оценка | —                         | —      | —                   | —      |
| ZrO <sub>2</sub>               | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| B                              | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| BF <sub>3</sub>                | 260,9              | [869]  | 49,2                      | [869]  | —                   | —      |
| BCl <sub>3</sub>               | 452                | [3189] | 38,2                      | [3892] | 148                 | [1977] |
| Al                             | >6000              | Оценка | —                         | —      | —                   | —      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| AlF <sub>3</sub>               | 4700               | »      | 3800                      | Оценка | —                   | —      |
| AlCl <sub>3</sub>              | 1350               | »      | 150                       | »      | —                   | —      |
| AlN                            |                    |        | Разлагается ниже $T_{кр}$ |        |                     |        |
| Be                             | >6000              | Оценка | —                         | —      | —                   | —      |
| BeO                            | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| BeF <sub>2</sub>               | 5000               | »      | 5400                      | Оценка | —                   | —      |
| BeCl <sub>2</sub>              | 2800               | »      | 8000                      | »      | —                   | —      |
| Mg                             | 3000               | »      | 445                       | »      | —                   | —      |
| MgO                            | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| MgF <sub>2</sub>               | 5000               | »      | 140                       | Оценка | —                   | —      |
| MgCl <sub>2</sub>              | 2900               | »      | 62                        | »      | —                   | —      |
| Ca                             | 3400               | »      | 150                       | »      | —                   | —      |
| CaO                            | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| Sr                             | 3150               | »      | 150                       | Оценка | —                   | —      |
| SrO                            | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| Ba                             | 3750               | »      | 200                       | Оценка | —                   | —      |
| BaO                            | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| Li                             | 3500               | »      | 390                       | Оценка | —                   | —      |
| Li <sub>2</sub> O              | >6000              | »      | —                         | —      | —                   | —      |
| LiH                            | 3450               | »      | 110                       | Оценка | —                   | —      |
| LiOH                           | 4000               | »      | 160                       | »      | —                   | —      |
| LiF                            | 4700               | »      | 700                       | »      | —                   | —      |
| LiCl                           | 3500               | »      | 235                       | »      | —                   | —      |
| Na                             | 2200               | »      | 125                       | »      | —                   | —      |
| NaF                            | 4300               | »      | 350                       | »      | —                   | —      |
| NaCl                           | 3450               | »      | 150                       | »      | —                   | —      |
| K                              | 1700               | »      | 43                        | »      | —                   | —      |
| KF                             | 3600               | »      | 250                       | »      | —                   | —      |
| KCl                            | 3350               | »      | 205                       | »      | —                   | —      |
| Rb                             | 1600               | »      | 38                        | »      | —                   | —      |
| Cs                             | 1550               | »      | 32                        | »      | —                   | —      |

Необходимо отметить, что формула Гальдберга справедлива лишь для нескольких низкокипящих соединений и применение ее для оценки критических температур высококипящих веществ не может быть сколько-нибудь серьезно обосновано.

Гуареши [1870] предложил для оценки критических температур металлов соотношение

$$T_{кр} = 3 T_{кип}. \quad (П6.5)$$

Эта формула дает более или менее правильное значение  $T_{кр}$  только для ртути, и ее применение для оценки  $T_{кр}$  остальных металлов вряд ли можно серьезно обосновать.

Вальдшмидт [4130] на основании найденных экспериментально значений критических температур для целого ряда соединений предложил эмпирическое соотношение

$$T_{кр} = (1,2 + 0,125 \sqrt[3]{M}) T_{кип}, \quad (П6.6)$$

где  $M$  — средний молекулярный вес в критической точке. Автор работы [4131] применил эту формулу для оценки критических температур металлов. Для объяснения значительного расхождения между экспериментальными и вычисленными по формуле (П6.6) значениями  $T_{кр}$  Вальдшмидт вынужден был ввести предположение о полимеризации ряда веществ в критической точке. Он предположил, что в критической точке метан существует в виде  $(CH_4)_4$ , вода — в виде  $(H_2O)_4$ , сера — в виде  $S_4$ , ртуть — в виде  $Hg_9$  и т. д. Эти предположения в большинстве случаев экспериментально не подтвердились, что не позволяет считать сколько-нибудь надежными значения  $T_{кр}$ , предложенные Вальдшмидтом.

На основании статистической теории поверхностного натяжения Задумкин [194а] предложил формулу для приближенной оценки критических температур металлов с кубической структурой

$$T_{кр} = \frac{\sqrt{0,481 + \frac{4}{3} m \Delta H s_0 \left(\frac{\alpha \theta_D}{\hbar}\right)^2} - 0,693}{2mk \left(\frac{\alpha \theta_D}{\hbar}\right)^2}, \quad (П6.7)$$

где  $\theta_D$  — характеристическая температура Дебая,  $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса атома,  $\alpha$  — термический коэффициент линейного расширения металлов,  $a$  — полупериод кристаллической решетки,  $\Delta H s_0$  — теплота сублимации при  $T = 0^\circ K$  (в расчете на один атом),  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , ( $h$  — постоянная Планка).

Задумкин вычислил по этой формуле значения критических температур ряда металлов. Однако, как указывает сам автор, значения критических температур, вычисленные по предложенной формуле, завышены, так как при расчете  $T_{кр}$  для величины  $\alpha$  принималось значение, полученное для расплава при температуре, близкой к точке плавления соответствующего металла. К сожалению, отсутствие экспериментальных значений  $\alpha$  не позволяет провести более точные расчеты.

Гейтс и Тодос [1657а] на основании обзора литературных экспериментальных данных рассмотрели зависимость между критической температурой  $T_{кр}$  и точкой кипения  $T_{кип}$  для 16 простых веществ. Авторы нашли, что эта зависимость лучше всего выражается уравнением

$$T_{кр} = 1,4732 T_{кип}^{1,0313}. \quad (П6.8)$$

На основании уравнения (П6.8) Гейтс и Тодос рассчитали критические постоянные для ряда металлов. Следует, однако, указать, что, хотя уравнение (П6.8) было рекомендовано Гейтсом и Тодосом для оценки критических температур простых веществ, значения  $T_{кр}$ , рассчитанные по уравнению (П6.8) для таких простых веществ, как гелий и ртуть, существенно отличаются от экспериментальных значений  $T_{кр}$ .

Поскольку формулы (П6.1) — (П6.8) не дают возможности получить надежные значения критических температур высококипящих веществ, при подготовке Справочника было получено новое соотношение, которое могло быть применено для оценки критических температур как высококипящих, так и низкокипящих веществ (см. [80в]).

Как известно, давление насыщенного пара может быть найдено по уравнению

$$\lg p = \int_{4,5758}^{\frac{\Delta H s}{T^2}} dT + \text{const}. \quad (П6.9)$$

На основании работ [2463а, 3829а] зависимость теплоты сублимации  $\Delta H s$  от температуры может быть представлена эмпирическим уравнением

$$\Delta H s = (n + 1) A^{n+1} \frac{T^2}{T_{кр}} \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n, \quad (П6.10)$$

где значения  $n$  и  $A$  определяются по найденным экспериментально значениям  $\Delta H_s$  и  $T_{кр}$ . Для большинства неассоциированных жидкостей  $n = 0,5$  и  $A = 0,284$ . Подставляя в уравнение (Пб.9) значение  $\Delta H_s$  из (Пб.10) и интегрируя (Пб.9) от  $T_{кип}$  до  $T_{кр}$ , получаем

$$\lg p_{кр} = 0,1514 \left( 1 - \frac{T_{кип}}{T_{кр}} \right)^{3/2}. \quad (\text{Пб.11})$$

Отсюда

$$T_{кр} = \frac{T_{кип}}{1 - 0,284 (\lg p_{кр})^{2/3}}. \quad (\text{Пб.12})$$

Так как соотношение (Пб.10) справедливо для неассоциированных жидкостей, то и формула (Пб.12), строго говоря, может быть использована для оценки критических температур только неассоциированных жидкостей. Для ассоциированной жидкости в соотношении (Пб.10) показатель степени  $n$  должен быть больше 0,5. Однако даже для сильно ассоциированных жидкостей (см. [80a]) вычисленные значения превышают найденные экспериментально не более чем на 15—18%. Это позволило использовать формулу (Пб.12) для оценки значений критических постоянных веществ с высокими температурами кипения. В табл. 321 приведены значения критических постоянных для таких соединений.

Вычисление критических постоянных проводилось методом последовательных приближений. Для оценки значений  $T_{кр}$  и  $p_{кр}$  в первом приближении использовались таблицы давления насыщенных паров, вычисленные в настоящем Справочнике по уравнению

$$4,57584 \lg p = -\frac{\Delta H_{s0}}{T} + \Phi_{газ}^* - \Phi_{конд}^*. \quad (\text{Пб.13})$$

При помощи таблиц давления насыщенных паров методом подбора определялось значение  $T$ , при котором  $T$  и  $p$  удовлетворяют соотношению (Пб.12). Эти значения  $T$  и  $p$  и принимались в качестве первого приближения  $T_{кр}$  и  $p_{кр}$ . На основании этих значений критических постоянных вычислялись поправки на неидеальность к  $\Phi_{газ}^*$ :

$$\delta \Phi_{газ}^* = 0,13973 \frac{p}{p_{кр}} \frac{T_{кр}}{T} \left( 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} - 1 \right). \quad (\text{Пб.14})$$

Поправка в  $\Phi_{конд}^*$  в данном приближении не учитывалась. Затем составлялись таблицы давления насыщенных паров на основании уравнения

$$4,57584 \lg p = -\frac{\Delta H_{s0}}{T} + \Phi_{газ}^* + \delta_1 \Phi_{газ}^* - \Phi_{конд}^*. \quad (\text{Пб.15})$$

При помощи таблиц, составленных по уравнению (Пб.15), определялись значения  $T_{кр}$  и  $p_{кр}$  во втором приближении и т. д. Вычисления проводились до тех пор, пока два последовательно полученных значения  $T_{кр}$  отличались друг от друга не более чем на  $50^\circ$ .

Оценка значений критических температур ограничивалась  $6000^\circ\text{K}$ , т. е. температурой, до которой в настоящем Справочнике приведены значения термодинамических свойств веществ. Необходимо отметить, что при высоких температурах (выше  $2000\text{—}3000^\circ\text{K}$ ) понятие «критическое состояние» в ряде случаев, по-видимому, не может пониматься в том смысле, в котором оно употребляется при более низких температурах. Дело в том, что при высоких температурах состав продуктов испарения вещества во многих случаях становится весьма сложным, так как наряду с молекулами испаряющегося вещества в парах присутствуют ассоциированные молекулы и продукты диссоциации. С другой стороны, при нагревании вещества до высоких температур в ряде случаев одновременно происходит изменение состава конденсированной фазы (например,  $2\text{LiOH}_{(крист.)} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_{(крист.)} + \text{H}_2\text{O}_{(газ)}$ ).

Поэтому вопрос о правомерности применения понятия «критическое состояние» к такого рода процессам, по существу представляющим не испарение в обычном смысле этого слова, а сложную химическую реакцию, остается открытым.

## СИМВОЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В СПРАВОЧНИКЕ

- $a_0, a_1, \dots$  — постоянные в уравнении Данэма для потенциальной энергии двухатомной молекулы  
 $a, A$  — символы первого возбужденного электронного состояния двухатомной молекулы  
 $A$  — постоянная взаимодействия орбитального и спинного моментов количества движения электронов  
 $A$  — сродство к электрону  
 $A_{00\dots 0}$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $A_e$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в равновесном состоянии  
 $A_S$  — постоянный член в уравнении для расчета  $S_{\text{пост}}^\circ$   
 $A_{v_1 v_2 \dots v_n}$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в колебательном состоянии  $(v_1, v_2, \dots, v_n)$   
 $A_\Phi$  — постоянный член в уравнении для расчета  $\Phi_{\text{пост}}^*$   
 $b_0$  — силовая постоянная межмолекулярного потенциала  
 $b, B$  — символы второго возбужденного электронного состояния двухатомной молекулы  
 $B$  — второй вириальный коэффициент  
 $B^*$  — приведенный второй вириальный коэффициент  
 $B_0$  — вращательная постоянная двухатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $B_{00\dots 0}$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $B_e$  — вращательная постоянная двухатомной или многоатомной молекулы в равновесном состоянии  
 $B_v$  — вращательная постоянная двухатомной молекулы в колебательном состоянии  $v$   
 $B_{v_1 v_2 \dots v_n}$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в колебательном состоянии  $(v_1, v_2, \dots, v_n)$   
 $c$  — скорость света в вакууме  
 $c, C$  — символы третьего возбужденного электронного состояния двухатомной молекулы  
 $C$  — третий вириальный коэффициент  
 $C^*$  — приведенный третий вириальный коэффициент  
 $C_{00\dots 0}$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $C_e$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в равновесном состоянии  
 $C_p$  — теплоемкость при постоянном давлении  
 $C_{p, \text{г.о}}$  — составляющая гармонического осциллятора в  $C_p$   
 $C_S$  — постоянный член в уравнении для расчета  $S_T^\circ$  двухатомных газов или многоатомных газов с линейными молекулами  
 $C'_S$  — постоянный член в уравнении для расчета  $S_T^\circ$  многоатомных газов с нелинейными молекулами  
 $C_v$  — теплоемкость при постоянном объеме  
 $C_{v_1, v_2, \dots, v_n}$  — вращательная постоянная многоатомной молекулы в колебательном состоянии  $(v_1, v_2, \dots, v_n)$   
 $C_\Phi$  — постоянный член в уравнении для расчета  $\Phi_T^*$  двухатомного газа и многоатомного газа с линейными молекулами  
 $C'_\Phi$  — постоянный член в уравнении для расчета  $\Phi_T^*$  многоатомного газа с нелинейными молекулами  
 $d$  — состояние электрона с квантовым числом  $l = 2$

- $d_i$  — степень вырождения  $i$ -го колебания многоатомной молекулы  
 $d_0/T$  — коэффициент в уравнениях для расчета  $S_{\text{кол. вр}}$  и  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$   
 $D$  — состояние атома с квантовым числом  $L = 2$   
 $D_0$  — вращательная постоянная (постоянная центробежного растяжения) двухатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $D_0$  — энергия диссоциации молекулы на атомы  
 $D_e$  — вращательная постоянная (постоянная центробежного растяжения) двухатомной молекулы в равновесном состоянии  
 $D_e$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы в данном электронном состоянии, отнесенная к минимуму потенциальной кривой этого состояния  
 $D_J, D_{JK}, D_K$  — постоянные центробежного растяжения многоатомной молекулы  
 $D_v$  — вращательная постоянная (постоянная центробежного растяжения) двухатомной молекулы в колебательном состоянии  $v$   
 $e$  — заряд электрона  
 $E$  — внутренняя энергия  
 $E^{(i)}$  — внутренняя энергия молекулы в  $i$ -м электронном состоянии  
 $f$  — летучесть (фугативность)  
 $f$  — состояние электрона с квантовым числом  $l = 3$   
 $f_0/T^2$  — коэффициент в уравнениях для расчета  $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  и  $S_{\text{кол. вр}}$   
 $f(K, J - K)$  — составляющая мультиплетного расщепления для случая Гунда  $b$   
 $f_\alpha$  — деформационная силовая постоянная  
 $f_{\alpha\alpha}$  — силовая постоянная взаимодействия двух соседних углов  
 $f_{\alpha\alpha'}$  — силовая постоянная взаимодействия двух несмежных углов  
 $f_d$  — валентная силовая постоянная связи  
 $f_{d\alpha}$  — силовая постоянная взаимодействия связи и прилегающего к ней угла  
 $f_{d\alpha'}$  — силовая постоянная взаимодействия связи и не прилегающего к ней угла  
 $f_{dd}$  — силовая постоянная взаимодействия двух связей  
 $F$  — изохорный (изохорно-изотермический) термодинамический потенциал  
 $F$  — состояние атома с квантовым числом  $L = 3$   
 $F_v(J)$  — вращательная энергия двухатомной молекулы в колебательном состоянии  $v$   
 $F_v(J, K)$  — вращательная энергия молекулы типа симметричного волчка  
 $F_v(J_\tau)$  — вращательная энергия молекул типа асимметричного волчка  
 $F_v^{(i)}(J)$  — вращательная энергия молекулы в колебательном состоянии  $v$   $i$ -го электронного состояния  
 $g_{ii}$  — постоянная колебательного момента количества движения для  $i$ -го вырожденного колебания линейной многоатомной молекулы  
 $G$  — изобарный (изобарно-изотермический) термодинамический потенциал  
 $G$  — состояние атома с квантовым числом  $L = 4$   
 $G(0)$  — нулевая колебательная энергия двухатомной молекулы  
 $G(0, 0, \dots)$  — нулевая колебательная энергия многоатомной молекулы  
 $\Delta G_{1/2}$  — разность колебательной энергии двухатомной молекулы в состояниях  $v = 0$  и  $v = 1$   
 $\Delta G_{v+1/2}$  — разность колебательной энергии в состояниях  $v + 1$  и  $v$   
 $G(v_1, v_2, \dots)$  — колебательная энергия многоатомной молекулы, отнесенная к минимуму потенциальной энергии  
 $G^{(i)}(v)$  — колебательная энергия двухатомной молекулы в  $i$ -м электронном состоянии, отнесенная к минимуму потенциальной энергии  
 $G_0(v_1, v_2, \dots)$  — колебательная энергия многоатомной молекулы, отнесенная к основному колебательному состоянию  
 $G_0^{(i)}(v)$  — колебательная энергия двухатомной молекулы в  $i$ -м электронном состоянии, отнесенная к основному колебательному состоянию  
 $h$  — постоянная Планка  
 $H$  — состояние атома с квантовым числом  $L = 5$   
 $\Delta H$  — тепловой эффект процесса при постоянном давлении (теплота реакции или фазового перехода)  
 $H$  — энтальпия  
 $H_0$  — вращательная постоянная двухатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $\Delta H_c$  — теплота сгорания  
 $H_e$  — вращательная постоянная двухатомной молекулы в равновесном состоянии  
 $\Delta H^\circ f$  — теплота образования вещества из элементов в стандартных состояниях

$\Delta H_m$  — теплота плавления  
 $\Delta H_s$  — теплота сублимации  
 $H_T^\circ - H_0^\circ$  — изменение энтальпии вещества в стандартном состоянии от  $0^\circ$  до  $T^\circ$  К.  
 $H_T^\circ - H_{T_1}^\circ$  — изменение энтальпии вещества в интервале температур от  $T_1$  до  $T$   
 $(H_T^\circ - H_0^\circ)_{г.о}$  — составляющая гармонического осциллятора в  $H_T^\circ - H_0^\circ$   
 $\Delta H_{tr}$  — теплота превращения  
 $\Delta H_v$  — теплота испарения  
 $H_v$  — коэффициент при  $J^3(J+1)^3$  в выражении для  $F_v(J)$   
 $i$  — индекс обращенного электронного состояния  
 $I$  — момент инерции  
 $I$  — потенциал ионизации  
 $I$  — спин ядра  
 $I_0$  — момент инерции молекулы в основном колебательном состоянии  
 $I_{пр}$  — приведенный момент инерции волчка в случае внутримолекулярного вращения  
 $I_{A_0}, I_{B_0}, I_{C_0}$  — главные моменты инерции многоатомной молекулы в основном колебательном состоянии  
 $I_{A_e}, I_{B_e}, I_{C_e}$  — главные моменты инерции многоатомной молекулы в равновесной конфигурации  
 $I_{A_{v_i}}, I_{B_{v_i}}, I_{C_{v_i}}$  — главные моменты инерции многоатомной молекулы в колебательном состоянии ( $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ )  
 $I_e$  — момент инерции двухатомных и многоатомных молекул (линейных и типа сферического волчка) в равновесном состоянии  
 $I_T$  — полная энтальпия вещества при температуре  $T^\circ$  К  
 $j$  — квантовое число полного момента количества движения электрона  
 $\mathbf{j}$  — полный момент количества движения электрона  
 $J$  — вращательное квантовое число молекулы  
 $J$  — квантовое число полного момента количества движения электронов атома  
 $\mathbf{J}$  — полный момент количества движения электронов атома  
 $J_{\max}$  — максимальное значение  $J$  в данном колебательном состоянии  
 $J_\tau$  — вращательное квантовое число молекулы типа асимметричного волчка

$k$  — постоянная Больцмана  
 $k_e$  — силовая постоянная двухатомной молекулы  
 $K$  — вращательное квантовое число  
 $K_p$  — константа равновесия реакции при постоянном давлении  
 $l$  — квантовое число орбитального момента количества движения электрона  
 $l$  — орбитальный момент электрона  
 $l_n$  — квантовое число колебательного момента количества движения относительно прямой, на которой лежат атомы линейной многоатомной молекулы  
 $L$  — квантовое число суммарного орбитального момента количества движения электронов атома  
 $\mathbf{L}$  — результирующий орбитальный момент количества движения электронов молекулы  
 $\mathbf{L}$  — суммарный орбитальный момент количества движения электронов атома  
 $L_e$  — вращательная постоянная двухатомной молекулы в равновесном состоянии  
 $L_v$  — коэффициент при  $J^4(J+1)^4$  в выражении для  $F_v(J)$   
 $m_i$  — масса  $i$ -го атома в молекуле  
 $m_l$  — магнитное квантовое число электрона  
 $m_e$  — масса электрона  
 $m_j$  — квантовое число составляющей  $j$  по направлению магнитного поля  
 $m_s$  — квантовое число спина электрона  
 $M$  — молекулярный вес  
 $M_L$  — проекция  $\mathbf{L}$  на межъядерную ось  
 $n$  — главное квантовое число электрона  
 $n$  — число колебательных степеней свободы многоатомной молекулы  
 $n$  — число максимумов на потенциальной кривой внутреннего вращения  
 $n_{\max}$  — максимальное значение главного квантового числа  $n$   
 $N$  — число Авогадро  
 $\mathbf{N}$  — момент количества движения ядер молекулы  
 О-ветвь — серия линий в полосе, соответствующая переходу  $\Delta J = 2$   
 $p$  — давление  
 $p$  — состояние электрона с квантовым числом  $l = 1$   
 $p_0$  — статистический вес основного электронного состояния атома  
 $p_{кр}$  — критическое давление  
 $p_i$  — статистический вес  $i$ -го электронного состояния атома

- $P$  — состояние атома с квантовым числом  $L = 1$
- $P$ -ветвь — серия линий в полосе, соответствующая переходу  $\Delta J = 1$
- $q_l$  — постоянная  $l$ -удвоения
- $\frac{q_0}{T}$  — коэффициент в уравнениях для расчета  $\Phi_{\text{кол.вр}}^*$  и  $S_{\text{кол.вр}}$
- $Q$  — статистическая сумма по состояниям атомов или молекул газа
- $Q$ -ветвь — серия линий в полосе, соответствующая переходу  $\Delta J = 0$
- $Q_{\text{вн}}$  — статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям
- $Q_{\text{г.о}}$  — статистическая сумма по состояниям гармонического осциллятора
- $Q_{\text{ж.р}}$  — статистическая сумма по состояниям жесткого ротатора
- $Q_{\text{ж р.г.о}}$  — статистическая сумма по состояниям жесткого ротатора — гармонического осциллятора
- $Q_{\text{пост}}$  — статистическая сумма, соответствующая поступательным степеням свободы
- $Q_{\text{эл}}$  — статистическая сумма по электронным состояниям атома
- $Q_{\text{я.с}}$  — составляющая ядерных спинов в статистической сумме по состояниям
- $Q_{\text{кол.вр}}^{(i)}$  — статистическая сумма по вращательным и колебательным состояниям в  $i$ -м электронном состоянии
- $Q_{\text{кол.вр}}^{(i)\infty}$  — статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям в  $i$ -м электронном состоянии при  $J_{\text{max}} = \infty$
- $Q_{\text{v,вр}}^{(i)}$  — статистическая сумма по вращательным состояниям молекулы, находящейся в  $i$ -м электронном состоянии и колебательном состоянии  $v$
- $Q_{\text{v,вр}}^{(i)\infty}$  — статистическая сумма по вращательным состояниям молекулы, находящейся в  $i$ -м электронном состоянии и колебательном состоянии  $v$  при  $J_{\text{max}} = \infty$
- $r$  — индекс нормального (регулярного) электронного состояния
- $r$  — межатомное расстояние
- $r_0$  — эффективное межатомное расстояние при  $v = 0$
- $r_e$  — равновесное межатомное расстояние
- $R$  — постоянная Ридберга
- $R$  — универсальная газовая постоянная
- $R$ -ветвь — серия линий в полосе, соответствующая переходу  $\Delta J = +1$
- $s$  — состояние электрона с квантовым числом  $l = 0$
- $s$  — спин электрона
- $S$  — квантовое число результирующего спина электронов молекулы
- $S$  — состояние атома с квантовым числом  $L = 0$
- $S$  — квантовое число суммарного момента спинов электронов атома
- $S$  — энтропия
- $S$  — результирующий спин электронов молекулы
- $S$  — суммарный момент спинов электронов атома
- $S$ -ветвь — серия линий в полосе, соответствующая переходу  $\Delta J = +2$
- $S_{\text{вн}}$  — внутримолекулярная составляющая  $S_T^\circ$
- $S_{\text{г.о}}$  — составляющая гармонического осциллятора в  $S_T^\circ$
- $S_{\text{ж.р}}$  — составляющая жесткого ротатора в  $S_T^\circ$
- $S_{\text{зат.вр}}$  — составляющая заторможенного внутреннего вращения в  $S_T^\circ$
- $S_{\text{кол.вр}}$  — колебательно-вращательная составляющая  $S_T^\circ$
- $S_{\text{пост}}^\circ$  — поступательная составляющая  $S_T^\circ$
- $S_{\text{св.вр}}$  — составляющая свободного внутреннего вращения в  $S_T^\circ$
- $S_{\text{см.из}} (= \Phi_{\text{см.из}}^*)$  — энтропия смешения изотопов
- $S_{\text{сим}} (= \Phi_{\text{сим}}^*)$  — поправка в  $S_T^\circ$  (и соответственно в  $\Phi_T^*$ ), учитывающая различие чисел симметрии различных изотопных модификаций молекул
- $S_{\text{эл}}$  — электронная составляющая  $S_T^\circ$
- $\Delta S_{\text{эл}}$  — поправка в  $S_T^\circ$ , учитывающая существование молекул газа в возбужденных электронных состояниях
- $S_{\text{яд}} (= \Phi_{\text{яд}}^*)$  — ядерная составляющая термодинамических функций
- $S_{\text{я.с}} (= \Phi_{\text{я.с}}^*)$  — энтропия ядерного спина
- $S_T^\circ$  — энтропия вещества в стандартном состоянии при  $T^\circ \text{ К}$
- $S^{\text{ид}}$  — энтропия идеального газа в состоянии, отличном от стандартного
- $t^*$  — силовая постоянная межмолекулярного потенциала
- $T$  — температура
- $T^*$  — приведенная температура
- $T_0$  — разность между энергиями возбужденного и основного электронного состояния при  $v'$  и  $v'' = 0$
- $T_{\text{кр}}$  — критическая температура
- $T_e$  — разность между энергиями возбужденного и основного электронного состояния в минимумах потенциальных кривых
- $u, g$  — индексы нечетных и четных электронных состояний
- $U$  — межмолекулярный потенциал

- $\nu$  — колебательное квантовое число  
 $\nu_{\max}$  — максимальное значение  $\nu$  в данном электронном состоянии  
 $V$  — объем  
 $V_0$  — высота потенциального барьера заторможенного внутреннего вращения  
 $V_0$  — объем 1 моля газа  
 $V_{кр}$  — критический объем  
 $V(r)$  — потенциальная энергия молекулы  
 $W$  — постоянная ангармонического резонанса многоатомных молекул  
 $x$  — отношение постоянной ангармоничности к частоте колебаний  
 $x_i$  — молярная доля  
 $x_{ik}$  — постоянные ангармоничности многоатомных молекул  
 $X$  — символ основного электронного состояния двухатомной молекулы  
 $Y_{ik}$  — коэффициенты в уравнении Данэма для колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы  
 $Z$  — число валентных электронов в атоме  
 $\alpha$  — поляризуемость  
 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  — коэффициенты разложения  $B_\nu$  в ряд по степеням  $\nu + 1/2$  (постоянные взаимодействия колебания и вращения)  
 $\alpha_i^A, \alpha_i^B, \alpha_i^C$  — постоянные взаимодействия вращения и колебаний многоатомных молекул  
 $\beta_1, \beta_2$  — коэффициенты при  $\nu$  и  $\nu^2$  в разложении  $1/B_\nu$  в ряд по степеням  $\nu$   
 $\beta_1, \beta_2, \dots$  — коэффициенты разложения  $D_\nu$  в ряд по степеням  $\nu + 1/2$   
 $\gamma$  — постоянная спин-орбитального взаимодействия в случае Гунда  $b$   
 $\Delta$  — электронное состояние молекулы с  $\Lambda = 2$   
 $\Delta_M$  — поправка в выражении для  $Q_{\text{кол. вр}}$  двухатомных молекул, учитывающая расщепление вращательных уровней мультиплетных электронных состояний  
 $\epsilon$  — силовая постоянная межмолекулярного потенциала  
 $\epsilon_0$  — нулевая энергия молекулы  
 $\epsilon_{i, \text{вн}}$  — энергия  $i$ -го состояния молекулы, связанная с внутримолекулярными степенями свободы  
 $\epsilon_{i, \text{пост}}$  — энергия  $i$ -го состояния молекулы, связанная с поступательными степенями свободы  
 $\theta_i$  — характеристическая температура  $i$ -го колебания  
 $\theta_D$  — характеристическая дебаевская температура  
 $\Lambda$  — квантовое число проекции  $L$  на межъядерную ось  
 $\mu$  — дипольный момент молекулы  
 $\mu$  — постоянная в уравнении для вращательных уровней двухатомных молекул в состоянии  $^3\Sigma$   
 $\mu$  — приведенная масса двухатомной молекулы  
 $\nu$  — основная частота двухатомной молекулы  
 $\nu$  — число молей вещества  
 $\Delta\nu$  — изменение числа молей газа при реакции  
 $\nu_0$  — волновое число начала полосы  
 $\nu_{00}$  — волновое число начала системы полос  
 $\nu_n$  — основная частота  $n$ -го колебания многоатомной молекулы  
 $\nu_i$  — энергия  $i$ -го состояния атома или молекулы в обратных сантиметрах  
 $\delta\nu_n$  — интервал между объединяемыми электронными состояниями атомов  
 $\nu_n(2)$  — основная частота дважды вырожденного колебания  
 $\nu_n(3)$  — основная частота трижды вырожденного колебания  
 $\Pi$  — электронное состояние молекулы с  $\Lambda = 1$   
 $\rho_1, \rho_2$  — постоянные при  $T$  и  $T^2$  в формулах для расчета поправки на центробежное растяжение в термодинамических функциях многоатомных газов  
 $\rho^2$  — отношение приведенных масс изотопных молекул  
 $\sigma$  — силовая постоянная межмолекулярного потенциала  
 $\sigma$  — число симметрии молекулы  
 $\sigma_i$  — число симметрии волчка относительно остова молекулы  
 $^1\Sigma$  — квантовое число компоненты  $S$  вдоль оси молекулы  
 $^3\Sigma$  — электронное состояние молекулы с  $\Lambda = 0$   
 $\Sigma$  — поправка на ангармоничность колебаний, взаимодействие вращения и колебаний и центробежное растяжение в выражении  $Q_{\text{кол. вр}}$  идеальных газов  
 $\varphi$  — угол поворота волчка относительно остова при внутреннем вращении  
 $\Phi$  — электронное состояние молекулы с  $\Lambda = 3$   
 $\Phi^*$  — приведенный термодинамический (изобарный) потенциал  
 $\Phi_{\text{вн}}^*$  — внутримолекулярная составляющая  $\Phi_{\mathcal{T}}^*$   
 $\Phi_{\text{г.о}}^*$  — составляющая гармонического осциллятора в  $\Phi_{\mathcal{T}}^*$   
 $\Phi_{\text{ж.р}}^*$  — составляющая жесткого ротатора в  $\Phi_{\mathcal{T}}^*$   
 $\Phi_{\text{зат. вр}}^*$  — составляющая заторможенного внутреннего вращения в  $\Phi_{\mathcal{T}}^*$   
 $\Phi_{\text{кол. вр}}^*$  — колебательно-вращательная составляющая  $\Phi_{\mathcal{T}}^*$

- $\Phi_{\text{пост}}^*$  — поступательная составляющая  $\Phi_T^*$   
 $\Phi_{\text{св.вр}}^*$  — составляющая свободного внутреннего вращения в  $\Phi_T^*$   
 $\Phi_{\text{эл}}^*$  — электронная составляющая в  $\Phi_T^*$   
 $\Delta\Phi_{\text{эл}}^*$  — поправка в  $\Phi_T^*$ , учитывающая существование молекул газа в возбужденных электронных состояниях  
 $\Phi_T^*$  — приведенный изобарный потенциал вещества в стандартном состоянии при  $T^\circ$ ,  $\text{К}$   
 $\omega_0, \omega_0x_0, \omega_0y_0, \omega_0z_0, \dots$  — колебательные постоянные двухатомной молекулы в уравнении для  $G_0(v)$   
 $\omega_e$  — частота колебания двухатомной молекулы
- $\omega_e^X, \omega_e^Y, \omega_e^Z, \dots$  — постоянные ангармоничности колебаний двухатомной молекулы  
 $\omega_n$  — частота  $n$ -го нормального колебания многоатомной молекулы  
 $\omega_n^0$  — колебательная постоянная  $n$ -го колебания многоатомной молекулы  
 $\Omega$  — квантовое число проекции полного момента количества движения на межъядерную ось  
 $"$ ,  $'$  — индексы нижнего и верхнего состояний, соответственно  
 $+$ ,  $-$  — индексы  $\Sigma$ -состояний с симметричными и антисимметричными волновыми функциями

# ЛИТЕРАТУРА

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ НАИМЕНОВАНИЙ ЖУРНАЛОВ И СЕРИЙНЫХ ИЗДАНИЙ

- Бюлл. Комис. по исслед. Солнца АН СССР — Бюллетень Комиссии по исследованию Солнца (Академия наук СССР) (СССР)
- Вестн. Моск. ун-та — Вестник Московского университета (СССР)
- Докл. АН СССР — Доклады Академии наук СССР (СССР)
- Ж. аналитич. химии — Журнал аналитической химии (СССР)
- Ж. неорган. химии — Журнал неорганической химии (СССР)
- Ж. прикл. химии — Журнал прикладной химии (СССР)
- Ж. русск. физ.-хим. об-ва — Журнал русского физико-химического общества (СССР)
- Ж. структурн. химии — Журнал структурной химии (СССР)
- Ж. техн. физ. — Журнал технической физики (СССР)
- Ж. физ. химии — Журнал физической химии (СССР)
- Ж. хим. пром-сти — Журнал химической промышленности (СССР)
- Ж. эксперим. и теор. физ. — Журнал экспериментальной и теоретической физики (СССР)
- Завод. лабор. — Заводская лаборатория (СССР)
- Изв. АН СССР. Отд. техн. н. — Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук (СССР)
- Изв. АН СССР. Отд. хим. н. — Известия Академии наук СССР. Отделение химических наук (СССР)
- Изв. АН СССР, серия физ. — Известия Академии наук СССР, серия физическая (СССР)
- Изв. Сектора физ.-хим. анализа (ИОНХ АН СССР) — Известия Сектора физико-химического анализа (Академия наук СССР. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова) (СССР)
- Измерит. техника — Измерительная техника (СССР)
- Инженерно-физический ж. — Инженерно-физический журнал (СССР)
- Кристаллография — Кристаллография (СССР)
- Легкие металлы — Легкие металлы (СССР)
- Металлург — Metallurg (СССР)
- Оптика и спектроскопия — Оптика и спектроскопия (СССР)
- Пром. орган. химии — Промышленность органической химии (СССР)
- Сб. трудов ГИПХ — Сборник трудов Государственного института прикладной химии (СССР)
- Теплоэнергетика — Теплоэнергетика (СССР)
- Труды Ин-та горючих ископаемых АН СССР — Труды Института горючих ископаемых (Академия наук СССР) (СССР)
- Труды Ленингр. политехн. ин-та — Труды Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина (СССР)
- Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета — Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета (СССР)
- Труды Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева — Труды Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (СССР)
- Труды Моск. энерг. ин-та — Труды Московского ордена Ленина энергетического института (СССР)
- Труды Физ. ин-та АН СССР — Труды Физического института. Академия наук СССР (СССР)
- Укр. хим. ж. — Украинский химический журнал (СССР)
- Успехи физ. наук — Успехи физических наук (СССР)
- Успехи химии — Успехи химии (СССР)
- Уч. зап. МГУ — Ученые записки Московского ордена Ленина государственного университета им. М. В. Ломоносова (СССР)
- Хим. наука и пром-сть — Химическая наука и промышленность (СССР)
- Химия и технол. топлив и масел — Химия и технология топлив и масел (СССР)
- Чехосл. физич. ж. — Чехословацкий физический журнал (Чехословакия)
- Электр. станции — Электрические станции (СССР)
- A. I. Ch. E. Journal — American Institute of Chemical Engineers Journal (США)

- A. R. S. Journal — American Rocket Society Journal (США)
- Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges. — Abhandlungen der Braunschweigischen wissenschaftlichen Gesellschaft (ФРГ)
- Acta chem. scand. — Acta chemica Scandinavica (Дания)
- Acta chim. Acad. scient. hung. — Acta chimica Academiae scientiarum hungaricae (Венгрия)
- Acta crystallogr. — Acta crystallographica (Дания)
- Acta metallurgica — Acta metallurgica (США)
- Acta phys. Acad. scient. hung. — Acta physica Academiae scientiarum hungaricae (Венгрия)
- Acta phys. polon. — Acta physica polonica (Польша)
- Amer. J. Phys. — American Journal of Physics (США)
- Amer. J. Sci. — American Journal of Science (США)
- Amer. Rocket. Soc. Paper — American Rocket Society Paper (США)
- An. Asoc. quim. argent. — Anales de la Asociacion quimica argentina (Аргентина)
- An. Real soc. esp. fis. y quim. Ser. B. — Anales de la Real sociedad espanola de fisica y quimica. Ser. B., quimica (Испания)
- Anais Acad. brasil. ciênc — Anais da Academia brasileira de ciências (Бразилия)
- Analyt. Chem. — Analytical Chemistry (США)
- Angew. Chemie — Angewandte Chemie (ФРГ)
- Ann. ACFAS — Annales de l'ACFAS (Канада)
- Ann. astrophys. — Annales d'astrophysique (Франция)
- Ann. chimie — Annales de chimie (Франция)
- Ann. chim. phys. — Annales de chimie et de physique (Франция)
- Ann. geophys. — Annales de geophysique (Франция)
- Ann. N.Y. Acad. Sci. — Annals of the New York Academy of Sciences (США)
- Ann. phys. — Annales de physique (Франция)
- Ann. Physik — Annalen der Physik (ГДР)
- Ann. Soc. scient. Bruxelles. Ser. I — Annales de la Société scientifique de Bruxelles. Serie I. Sciences mathématiques, astronomiques et physiques (Бельгия)
- Ann. Univ. Lyon B. — Annales de l'Université de Lyon. Section B. Sciences physiques et chimiques (Франция)
- Annual Rev. Phys. Chem. — Annual Review of Physical Chemistry (США)
- Appl. Scient. Res. A. — Applied Scientific Research. Section A. Mechanics, Heat, Chemical Engineering, Mathematical Methods (Нидерланды)
- Arch. Eisenhüttenwesen — Archiv für das Eisenhüttenwesen (ФРГ)
- Arkiv mat. astr. fys. A. — Arkiv för matematik, astronomi und fysik (Швеция)
- Arkiv fys. — Arkiv för fysik (Швеция)
- Astron. J. — The Astronomical Journal (США)
- Astrophys. J. — The Astrophysical Journal (США)
- Astrophys. J. Suppl. Ser. I. — The Astrophysical Journal Supplement Series (США)
- Atti Accad. liqire sci. e lettere (Pavia) — Atti della Accademia liqire di scienze e lettere (Италия)
- Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci. fis., mat. e natur. Sez. I. — Atti della Accademia nazionale dei Lincei. Memorie. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Sezione I. Matematica, meccanica, astronomia, geodesia, geofisica (Италия)
- Atti Congr. intern. chim. — Atti del congresso internazionale di chimica (Италия)
- Austral. J. Chem. — Australian Journal of Chemistry (Австралия)
- Austral. J. Phys. — Australian Journal of Physics (Австралия)
- Ber. Verhandl. Sächsisch. Akad. Wiss. Leipzig. Math.-naturwiss. Kl. — Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie Wissenschaften zu Leipzig. Mathematischen naturwissenschaftliche Klasse (ГДР)
- Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna — Bollettino sceintifico della Facolta di chimica industriale di Bologna (Италия)
- Brennstoff — Wärme—Kraft — Brennstoff — Wärme—Kraft (ФРГ)
- Brown Boveri Rev. — Brown Boveri Review (Швейцария)
- Bull. Amer. Phys. Soc. — Bulletin of the American Physical Society (США)
- Bull. Chem. Soc. Japan — Bulletin of the Chemical Society of Japan (Япония)
- Bull. Chem. Thermod. — Bulletin of Chemical Thermodynamics. Commission on Thermodynamics, Sub-commission on Experimental Thermochemistry, Sub-commission on Experimental Thermodynamics (Англия)
- Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique — Bulletin de la classe des sciences Académie royal de Belgique (Бельгия)
- Bull. inst. internat. froid — Bulletin de l'Institut international du froid (Франция)
- Bull. Internat. Acad. Polonaise — Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et de Lettres (Польша)
- Bull. Soc. chim. belges — Bulletin des Sociétés chimiques belges (Франция)
- Bull. Soc. chim. France — Bulletin de la Société chimique de France (Франция)
- Bull. Soc. roy. sci. Liège — Bulletin de la Société royale des sciences de Liège (Бельгия)
- C. r. Acad. sci. — Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences (Франция)
- Cahiers phys. — Cahiers de physique (Франция)
- Canad. J. Chem. — Canadian Journal of Chemistry (Канада)

- Canad. J. Phys. — Canadian Journal of Physics (Канада)
- Canad. J. Res. — Canadian Journal of Research (Канада)
- Canad. J. Technol. — Canadian Journal of Technology (Канада)
- Chem. Ber. — Chemische Berichte (ГДР)
- Chem. Engng. — Chemical Engineering (США)
- Chem. Engng. Progr. — Chemical Engineering Progress (США)
- Chem. Engng. Sci. — Chemical Engineering Science (Англия)
- Chem. - Ingr. - Techn. — Chemie - Ingenieur - Technik (ФРГ)
- Chem. listy — Chemické listy (Чехословакия)
- Chem. News — Chemical News (Япония)
- Chemical Revs. — Chemical Reviews (США)
- Chemiker - Ztg. — Chemiker - Zeitung (ФРГ)
- Chemistry and Industry — Chemistry and Industry (Англия)
- Collection Czechoslov. Chem. Com. — Collection of Czechoslovak Chemical Communications (Чехословакия)
- Combustion and Flame — Combustion and Flame (Англия)
- Communs. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden — Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden (Нидерланды)
- Communs. Phys. Lab. Univ., Leiden — Communications from the Physics Laboratory of the University of Leiden (Нидерланды)
- Compt. rend. Acad. Bulgare sci. — Comptes rendus de l'Académie Bulgare des sciences (Болгария)
- Current Sci. — Current Science (Индия)
- Denkschr. Osterr. Akad. Wiss. — Denkschriften Österreichische Akademie der Wissenschaften (Австрия)
- Disc. Faraday Soc. — Discussions of the Faraday Society (Англия)
- Dissert. Abstr. — Dissertation Abstracts (США)
- Euclides — Euclides (Испания)
- Forsch. Geb. Ingenieurwesens — Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens (ФРГ)
- Gazz. chim. ital. — Gazzetta chimica italiana (Италия)
- Glastechn. Ber. — Glastechnische Berichte (ФРГ)
- Heat., Piping and Air Condit. — Heating, Piping and Air Conditioning (США)
- Helv. chim. acta — Helvetica chimica acta (Швейцария)
- Helv. phys. acta — Helvetica physica acta (Швейцария)
- Illinois Inst. Technol., Research Bulletin — Illinois Institute of Technology, Research Bulletin (США)
- Indian J. Phys. — Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science (Индия)
- Ingr.- Arch.— Ingenieur - Archiv (ФРГ)
- Industr. and Engng. Chem.— Industrial and Engineering Chemistry (США)
- J. Amer. Ceram. Soc.— Journal of the American Ceramic Society (США)
- J. Amer. Chem. Soc.— Journal of the American Chemical Society (США)
- J. Appl. Chem.— The Journal of Applied Chemistry (Англия)
- J. Appl. Phys. — Journal of Applied Physics (США)
- J. Atmos. and Terr. Phys.— Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics (Англия)
- J. Chem. Educ.— Journal of Chemical Education (США)
- J. Chem. Phys.— The Journal of Chemical Physics (США)
- J. Chem. Soc.— Journal of the Chemical Society (Англия)
- J. Chem. Soc. Japan.— Journal of the Chemical Society Japan (Япония)
- J. chim. phys. et phys.-chim. biol.— Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique (Франция)
- J. Chinese Chem. Soc.— Journal Chinese Chemical Society (Китай)
- J. Electronics — Journal of Electronics (Англия)
- J. Franklin Inst.— Journal of the Franklin Institute (США)
- J. Inorg. and Nucl. Chem. — Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (Англия)
- J. Iron and Steel Inst.— Journal of the Iron and Steel Institute (Англия)
- J. Japan. Ceram. Assoc.— Journal of the Japanese Ceramic Association (Япония)
- J. Less-Common Metals — Journal of the Less-Common Metals. International Journal on Their Chemistry and Metallurgy (Нидерланды)
- J. Math. and Phys. — Journal of Mathematics and Physics (США)
- J. Metals — Journal of Metals (США)
- J. Molecul. Spectrosc.— Journal of Molecular Spectroscopy (США)
- J. Nucl. Energy — Journal of Nuclear Energy (Англия)
- J. Opt. Soc. America — Journal of the Optical Society of America (США)
- J. Phys. Chem.— The Journal of Physical Chemistry (США)
- J. Phys. and Chem. Solids — Journal of the Physics and chemistry of Solids (Англия)
- J. Phys. and Colloid Chem.— Journal of Physical and Colloid Chemistry (США)
- J. phys. et radium — Journal de physique et le radium (Франция)
- J. Phys. Soc. Japan — Journal of the Physical Society of Japan (Япония)

- J. prakt. Chem.— Journal für praktische Chemie (ГДР)
- J. Res. NBS — Journal of Research of the National Bureau of Standards (США)
- J. Sci. Hiroshima Univ.—Journal of Science of the Hiroshima University. Series A., Mathematics, Physics, Chemistry (Япония)
- J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ.— The Journal of Scientific Research of the Banaras Hindu University (Индия)
- J. Scient. Res. Inst.— Journal of the Scientific Research Institute (Япония)
- J. Soc. Chem. Ind. (London) — Journal of the Society of chemical industry (Англия)
- J. South African Chem. Inst.— Journal of the South African chemical Institute (Южно-Африканский Союз)
- Japan. J. Phys.— The Japanese Journal of Physics (Япония)
- Kgl. danske vid. selskab. Mat., fys. medd.—Kongelige danske videnskabernes selskab. Det matematisk-fysiske meddelelser (Дания)
- Kgl. norske Vid. selskabs skr.—Det Kongelige norske videnskabers selskabs skrifter (Норвегия)
- Kolloid - Z.— Kolloid - Zeitschrift (ФРГ)
- Low Temperat. Sci. A.— Low Temperature Science A. (Япония)
- Magyar fiz. folyóirat — Magyar fizikai folyóirat (Венгрия)
- Mech. Engng.— Mechanical Engineering (США)
- Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto A.—Memoires of the College of Science. University of Kyoto. Series A., Mathematics (Япония)
- Mem. Faculty Sci. Agr. Taihoku Univ.— Memoirs of the Faculty of Science, Agriculture Taihoku University (Япония)
- Mem. Soc. roy. sci. Liège — Memoires de la Société royale des sciences de Liège (Бельгия)
- Metall — Metall (Zeitschrift für Technik, Industrie und Handel) (ФРГ)
- Metall und Erz.— Metall und Erz (Германия)
- Metallwirtschaft — Metallwirtschaft (Германия)
- Mitt. K. W. I. Eisenforsch. Dusseldorf— Mitteilungen der Kaiser Wilhelm Institut Eisenforschung, Dusseldorf (Германия)
- Monatsh. Chem. — Monatshefte für Chemie (Австрия)
- Molecular Phys.— Molecular Physics (Англия)
- Monthly Notices Roy. Astron. Soc.— Monthly notices of the Royal Astronomical Society (Англия)
- Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. — Nachrichten der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse IIa. Mathematisch-physikalisch-chemische Abteilung (ФРГ)
- Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Jahresbericht über das Geschäftsjahr. Mathematisch-physikalische Klasse (ФРГ)
- Natur und Schull — Natur und Schull (Австрия)
- Nature — Nature (Англия)
- Naturwissenschaften — Die Naturwissenschaften (ФРГ)
- Nippon Kagaku Zassi — Journal of the Chemical Society of Japan (Япония)
- Nova acta Regiae soc. scient. upsaliensis — Nova acta Regiae societatis scientiarum upsaliensis (Швеция)
- Nucl. Sci. Abstrs.— Nuclear Science Abstracts (США)
- Nuovo cimento — Il nuovo cimento (Италия)
- Petrol. Process.— Petroleum Processing Including Petrochemical Processing Section (США)
- Petrol. Refiner — Petroleum Refiner (США)
- Petroleum — Petroleum (Англия)
- Philips Res. Repts.— Philips Research Reports (Нидерланды)
- Philos. Mag.— The Philosophical Magazine (Англия)
- Philos. Trans. Roy. Soc. (L) A. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. (Англия)
- Phys. of Fluids — Physics of Fluids (США)
- Phys. Rev.— The Physical Review (США)
- Phys. Z.— Physikalische Zeitschrift (Германия)
- Proc. Acad. Sci. Amsterdam — Proceedings of the Royal Academy of Sciences of Amsterdam (Нидерланды)
- Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.— Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences (США)
- Proc. Chem. Soc.— Proceedings of the Chemical Society (Англия)
- Proc. Indian Acad. Sci. A.— Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. (Индия)
- Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.— Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (США)
- Proc. Nat. Inst. Sci. India — Proceedings of the National Institute of Sciences of India (Индия)
- Proc. Phys. Soc. A. — The Proceedings of the Physical Society. Section A (Англия)
- Proc. Phys. Soc. Japan — Proceedings of the Physical Society, Japan (Япония)
- Proc. Roy. Acad. Sci. Amst.— Proceedings Koninklijke Academie van Wetenschappen Amsterdam (Нидерланды)
- Proc. Roy. Irish. Acad. A.— Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A., Mathematical, Astronomical and Physical Sciences (Англия)
- Proc. Roy. Soc. A.— Proceedings of the Royal Society. Series A. Mathematical and Physical Sciences (Англия)
- Proc. Univ. Durham. Philos. Soc.— Proceedings of the University of Durham Philosophical Society (Англия)

- Progr. Theoret. Phys.—Progress of Theoretical Physics (Япония)  
 Publs. Astron. Soc. Pacif.—Publications of the Astronomical Society of the Pacific (США)  
 Publs. Domin. Astrophys. Observ. — Publications of the Dominion Astrophysical Observatory (Канада)  
 Quart. Rev.—Quarterly Reviews (Chemical Society) (Англия)  
 RCA Rev.—RCA Review Technical Journal (Англия)  
 Recueil trav. chim.—Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas (Нидерланды)  
 Refrig. Engng.—Refrigerating Engineering (США)  
 Rend. Acad. Linc.—Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti (Италия)  
 Research — Research. Science and its Application in Industry (Англия)  
 Rev. acad. cienc. exact. fis.— quim. y nat. Zaragoza.— Revista de la academia de ciencias exactas fisico-químicas y naturales de Zaragoza (Испания)  
 Rev. Inst. franç. pétrole — Revue de l'Institut français du pétrole et Annales des combustibles liquides (Франция)  
 Rev. optique — Revue d'optique théorique et instrumentale (Франция)  
 Rev. Phys. Chem. Japan — The Review of Physical Chemistry of Japan (Япония)  
 Rev. Scient. Instrum. — The Review of Scientific Instruments (США)  
 Rev. univ. mines — Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliquées a l'industrie (Бельгия)  
 Revs. Mod. Phys.—Reviews of Modern Physics (США)  
 Revs. Pure and Appl. Chem.—Reviews of Pure and Applied Chemistry (Австралия)  
 Ricerca sci.—Ricerca scientifica ed il progresso tecnico nell'economia nazionale (Италия)  
 Roczn. chem.—Roczniki chemii (Польша)  
 Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.—Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik (Швейцария)  
 Sci. Abstr. A.—Science Abstracts. Section A. Physics Abstracts (Англия)  
 Sci. of Light — Science of Light (Япония)  
 Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo — Scientific Papers of the Institute of Physico-Chemistry Research, Tokyo (Япония)  
 Sci. Repts. Tôhoku Univ.—The Science Reports of the Tôhoku University. First Series-Physics, Chemistry, Astronomy (Япония)  
 Science — Science (США)  
 Science and Culture — Science and Culture (Индия)  
 Sitzber. kgl. preuss. Akad. Wiss.—Sitzungsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften (Германия)  
 Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Math. und allgem. Naturwiss.—Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Mathematik und Allgemeine Naturwissenschaften (ГДР)  
 Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIa.—Sitzungsberichte der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Abteilung IIa. Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie, Technik (Австрия)  
 Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math.—Societa Scientiara Fennica Commentationes physico-mathematicae (Финляндия)  
 South African J. Sci.—South African Journal of Science (Южно-Африканский Союз)  
 Spectrochim. acta — Spectrochimica acta (Англия)  
 Studii si cercetăry stiint ser. stiinte chim.—Studii si cercetăry stiinte Serie stiinte chimie (Румыния)  
 Suomen kem.—Suomen kemistilehti (Финляндия)  
 Thermochem. Bull. — Thermochemical Bulletin (Англия)  
 Termotecnica — La termotecnica (Италия)  
 Tetrahedron — Tetrahedron (Англия)  
 Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi — Tidsskrift for kjemi, bergvesen og metallurgi (Норвегия)  
 Tonind. - Ztg.—Tonindustrie - Zeitung und Keramische Rundschau (ФРГ)  
 Trans. Amer. Inst. Chem. Engng.—Transactions of the American Institute of chemical engineers (США)  
 Trans. ASME — Transactions of the ASME (США)  
 Trans. Amer. Soc. Metals — Transactions of American Society for Metals (США)  
 Trans. Electrochem. Soc.—Transactions of the Electrochemical Society (Англия)  
 Trans. Faraday Soc.—Transactions of the Faraday Society (Англия)  
 Trans. Roy. Soc. Canada. Sec. III—Transactions of the Royal Society of Canada. Section III. Chemical, Mathematical and Physical Sciences (Канада)  
 Trans. Roy. Soc. (Dublin) — Transactions of the Royal Society (Ирландия)  
 Trans. Soc. Mech. Engng. Japan — Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers (Япония)  
 Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam — Verslag koninlijke nederlandse Akademie van Wetenschappen (Нидерланды)  
 Virginia J. Sci.—The Virginia Journal of Science (США)  
 Wien. Ber.—Wiener Berichte (Австрия)  
 Wiss. Natuurk. Tydschr.—Naturwetenschappelijk Tijdschrift (Дания)  
 Z. angew. Chem.—Zeitschrift für angewandte Chemie (Германия)  
 Z. angew. Mineralogie — Zeitschrift für angewandte Mineralogie (Германия)  
 Z. angew. Phys.—Zeitschrift für angewandte Physik (ФРГ)

- Z. anorg. und allgem. Chem.— Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ГДР)
- Z. Elektrochem.— Zeitschrift für Electrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische chemie (ФРГ)
- Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen — Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen (ФРГ)
- Z. ges. Kälte — Ind. Beih. — Zeitschrift für die gesamte Kälte — Industrie Beihefte zur (Германия)
- Z. Krist.— Zeitschrift für Kristallographie (Германия)
- Z. Naturforsch.— Zeitschrift für Naturforschung. Ser. a., Astrophysik, Physik and physikalische Chemie (ФРГ)
- Z. Phys.— Zeitschrift für Physik (ФРГ)
- Z. phys. Chem. BDR — Zeitschrift für physikalische Chemie (ФРГ)
- Z. phys. Chem. DDR — Zeitschrift für physikalische Chemie (ГДР)
- Z. techn. Phys.— Zeitschrift des technische Physiks (Германия)
- Z. wiss. Photogr.— Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie (ГДР)

## ОТЧЕТЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ В СВЯЗИ С ПОДГОТОВКОЙ НАСТОЯЩЕГО СПРАВОЧНИКА

- Акишин П. А., Горохов Л. Н., Никитин О. Т. Масс-спектрометрическое определение теплоты сублимации элементарного бора. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
- Акишин П. А., Горохов Л. Н., Никитин О. Т., Ходеев Ю. С. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава паров и теплот сублимации галогенидов щелочных металлов и  $B_2O_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1957.
- Акишин П. А., Горохов Л. Н., Никитин О. Т., Ходеев Ю. С. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава паров и теплот сублимации  $NaCl$ ,  $LiCl$ ,  $LiF$ ,  $B$ ,  $B_2O_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
- Акишин П. А., Горохов Л. Н., Никитин О. Т., Ходеев Ю. С., Сидоров Л. Н. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава паров и теплот сублимации  $B$ ,  $B_2O_3$ ,  $NaCl$ ,  $LiF$ ,  $Si$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1959.
- Акишин П. А., Наумов В. А. Электронографическое исследование строения молекулы  $Ga_2O$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
- Акишин П. А., Наумов В. А., Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П. Описание электронографа МГУ и методик исследования труднолетучих соединений. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1955.
- Акишин П. А., Никитин О. Т., Ходеев Ю. С., Сидоров Л. Н. Исследование теплоты испарения окиси бора. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1961.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П. Сектор-микрофотометрическое исследование строения молекулы окиси бора в парах. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П. лекулы сульфида бора. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г. и др. Определение геометрических параметров молекул  $MgF_2$ ,  $AlF_3$  и  $B_4O_6$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1955.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г. и др. Определение геометрических параметров молекул  $NaF$ ,  $LiF$ ,  $Li_2O$ ,  $MgCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $BeF_2$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1955.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Наумов В. А. Определение геометрических параметров и строения молекул галогенидов щелочных металлов и  $B_2O_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1957.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Никитин О. Т., Ходеев Ю. С., Засорин Е. З. Исследование состава и строения продуктов испарения. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1960.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Никитин О. Т., Горохов Л. Н., Ходеев Ю. С., Засорин Е. З. и др. Масс-спектрометрическое и электронографическое исследование  $LiBO_2$  и  $B_2O_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1959.
- Акишин П. А., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З., Наумов В. А. и др. Определение геометрических параметров и строения молекул  $LiF$ ,  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $B_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $GaF_3$ ,  $P_4O_{10}$  и галогенидов олова и свинца. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1957.
- Воскресенская Н. К., Соколов В. А., Банашек Е. И., Шмидт Н. Е. Теплотемкость  $B_2O_3$ ,  $LiF$ ,  $MgF_2$  и  $AlF_3$  при высоких температурах. Отчет ИОНХ АН СССР им. Н. С. Курнакова. М., 1952.

13. Герасимов Я. И., Несмеянов Ан. Н., Приселков Ю. А., Евсеев А. М., Цепляева А. В., Хандамирова Н. Э., Белых Л. П., Пожарская Г. В. и др. Теплоты испарения элементов, окислов и фторидов ( $\text{BeF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , Si, V). Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1955.
14. Кандыба В. В., Кантор П. Б. и др. Теплоемкость кремния в интервале температур 298—1915°K. Отчет ХГИМИП. Харьков, 1957.
15. Кандыба В. В., Кантор П. Б., Кан Л. С., Красовицкая Р. М., Фомичев Е. Н. Теплоемкость  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC и BeO в интервале температур 298—2500°K. Отчет ХГИМИП. Харьков, 1956.
16. Кандыба В. В., Кантор П. Б., Красовицкая Р. М., Фомичев Е. Н. Теплоемкость Be и Si в интервале температур 298—2200°K. Температура плавления BeO. Отчет ХГИМИП. Харьков, 1957.
17. Кандыба В. В., Кантор П. Б., Куцына Л. М., Кан Л. С., Красовицкая Р. М., Фомичев Е. Н. Теплоемкость BeO,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BeF}_2$  в интервале температур 298 — 2000°K. Отчет ХГИМИП. Харьков, 1955.
18. Колесов В. П., Скуратов С. М. Теплоты образования  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (литературный обзор). Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1958.
19. Непорент Б. С., Гирин О. П., Байков В. И., Паршин П. Ф. и др. Получение и исследование спектров молекул  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LiF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Отчет ГОИ им. С. И. Вавилова. Л., 1957.
- 19а. Непорент Б. С., Василевский К. П., Байков В. И., Карелина Н. Ф. Исследование инфракрасных спектров  $\text{PF}_5$  и  $\text{RbF}_2$ . Отчет ГОИ им. С. И. Вавилова. Л., 1960.
- 19б. Непорент Б. С., Василевский К. П. и др. Исследование инфракрасных спектров  $\text{BeF}_2$  и  $\text{LiF}$ . Отчет ГОИ им. С. И. Вавилова. Л., 1959.
20. Несмеянов Ан. Н., Приселков Ю. А., Голубцов И. В. Теплоты испарения Mg, Ca и Sr. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1954.
21. Несмеянов Ан. Н., Приселков Ю. А., Евсеев А. М., Сазонов Л. А., Белых Л. П., Иофа Б. З., Цепляева А. В., Пожарская Г. В., Сапожников Ю. А. и др. Теплоты испарения  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{RbF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Al. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1956.
22. Несмеянов Ан. Н., Приселков Ю. А., Евсеев А. М., Цепляева А. В., Белых Л. П., Сапожников Ю. А., Пожарская Г. В. и др. Теплоты испарения  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BeO}$ , V, Si. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
23. Никитин К. А., Татевский В. М., Байбуз В. Ф., Бергман Г. А., Вейц И. В., Гурвич Л. В., Медведев В. А., Мицкевич В. Н., Репников Н. Н. Исследование теплот образования и энергий диссоциации соединений бора, углерода и кремния со фтором. Отчет ИГИ АН СССР. М., 1956.
24. Новоселова А. В., Соболев Н. Н., Бабанова Л. Р., Лоткова Э. Н., Обухов-Денисов В. В., Черемисинов В. П., Файзулов Ф. С. Инфракрасный и комбинационный спектры  $\text{BeF}_2$ . Отчет ФИАН им. П. Н. Лебедева и хим. фак-та МГУ. М., 1956.
25. Попов М. М., Колесов В. П., Скуратов С. М. Теплота образования  $\text{BeF}_2$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1956.
26. Попов М. М., Скуратов С. М., Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н., Варущенко Р. М., Тимофеев Б. И. Теплота образования  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1957.
27. Попов М. М., Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Теплоты образования  $\text{LiF}$  и  $\text{CF}_4$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1956.
- 27а. Приселков Ю. А., Цепляева А. В., Сапожников Ю. А. Отчет хим. фак-та МГУ М., 1961.
28. Прокофьев В. К., Ярославский Н. Г. и др. Исследование молекулярных спектров  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mg}_2$  и  $\text{Be}_2$ . Отчет ГОИ им. С. И. Вавилова. Л., 1954.
29. Прокофьев В. К., Ярославский Н. Г., Байков В. И., Гирин О. П., Струков В. С. Исследование молекулярных спектров  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Mg}_2$  и  $\text{Be}_2$ . Отчет ГОИ им. С. И. Вавилова. Л., 1955.
30. Прокофьев В. К., Ярославский Н. Г., Непорент Б. С., Гирин О. П., Байков В. И., Струков В. С. Получение и исследование спектров простых молекул труднолетучих соединений ( $\text{LiF}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{V}_2$  и  $\text{Al}_2$ ). Отчет ГОИ им. С. И. Вавилова. Л., 1956.
31. Родигина Э. Н., Гомельский К. З. Теплоемкость  $\text{Li}_2\text{O}$ , BeO,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{BeF}_2$  при высоких температурах. Отчет Свердловского филиала ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Свердловск, 1955.
32. Родигина Э. Н., Гомельский К. З., Лугинина В. Ф., Акчурина Р. Ш. Теплоемкость  $\text{LiCl}$  и  $\text{PbO}$  при высоких температурах. Отчет Свердловского филиала ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Свердловск, 1957.

33. Родигина Э. Н., Гомельский К. З., Лугинина В. Ф., Акчурина Р. Ш. Теплоемкость  $PbO$  и  $LiH$  при высоких температурах. Отчет Свердловского филиала ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Свердловск, 1958.
34. Скуратов С. М., Воробьев А. Ф., Колесов В. П. Теплота образования  $SiF_4$ . (Сообщение 1). Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1956.
35. Скуратов С. М., Гальченко Г. Л., Колесов В. П., Воробьев А. Ф., Корнилов А. Н. Теплоты образования окислов и фторидов ( $P_4O_{10}$ ,  $P_4O_6$ ,  $SiO$ ,  $PF_3$ ,  $PF_5$ ,  $CH_3F$  и др.). (Лит. обзор). Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1957.
36. Скуратов С. М., Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н. Теплоты образования  $BN$  и  $B_2O_3$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1958.
37. Скуратов С. М., Гальченко Г. Л., Тимофеев Б. И. Теплоты образования  $BCl_3$  и  $B_2O_3$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1958.
38. Скуратов С. М., Канарская Е. Н., Мартынов А. М. Теплота образования  $BF_3$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1956.
39. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Теплота образования  $SiF_4$ . (Сообщение 2). Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1957.
40. Скуратов С. М., Колесов В. П., Зайкин И. Д. Теплота образования  $Li_2O$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1957.
- 40а. Скуратов С. М., Колесов В. П., Зенков И. Д. Теплота образования  $C_2F_4$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1959.
41. Скуратов С. М., Колесов В. П., Мартынов А. М. Теплота образования  $AlF_3$ . Отчет термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1958.
- 41а. Скуратов С. М., Колесов В. П., Мартынов А. М., Штехер С. М., Зенков И. Д. Теплоты образования  $CF_2CH_2$ ,  $C_2HF_3$  и  $CF_3Cl$ . Отчет Термич. лабор. им. В. Ф. Лугинина хим. фак-та МГУ. М., 1960.
42. Соболев Н. Н., Лоткова-Исаева Э. Н., Сидоров Т. А., Обухов-Денисов В. В., Черемисин В. П. Определение нормальных частот колебаний  $B_2O_3$ . Отчет ФИАН им. П. Н. Лебедева. М., 1954.
43. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Теплоемкость  $AlF_3$  в интервале 13—303°K. Отчет ИФП АН СССР им. С. И. Вавилова. М., 1952.
44. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н. Теплоемкость  $LiH$  в интервале 12—300°K. Энтропия  $LiH$  при 298,15°K. Отчет ВНИИФТРИ. М., 1958.
45. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Алиханянц Р. А. Теплоемкость  $LiF$  между 18°K и 300°K. Энтропия и энтальпия  $LiF$  при 298,15°K. Отчет ИФП АН СССР им. С. И. Вавилова. М., 1953.
46. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Алиханянц Р. А., Саморуков О. П. Теплоемкость конденсированного  $BF_3$  в интервале 13,54—160,44° K. Энтропия и энтальпия  $BF_3$  при 167,4° K. Отчет ИФП АН СССР им. С. И. Вавилова. М., 1953.
47. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Алиханянц Р. А., Саморуков О. П. Теплоемкость конденсированного  $CF_4$  в интервале 12,44—140,53° K, теплоты превращения, плавления и испарения. Энтропия и энтальпия  $CF_4$  при 130,52° K. Отчет ИФП АН СССР им. С. И. Вавилова. М., 1954.
48. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Алиханянц Р. А., Саморуков О. П. Теплоемкость конденсированного  $SiF_4$  в интервале 13—194,4° K, теплоты плавления и испарения. Энтропия и энтальпия  $SiF_4$  при 194° K. Отчет ИФП АН СССР им. С. И. Вавилова, М., 1955.
49. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Алиханянц Р. А., Саморуков О. П. Теплоемкость конденсированного  $BF_3$  в интервале 12,6—162,8° K, теплоты плавления и испарения. Энтропия и энтальпия  $BF_3$  при 159,04° K. Отчет ИФП АН СССР им. С. И. Вавилова. М., 1955.
50. Стрелков П. Г., Кострюков В. Н., Морозова Г. Х. Теплоемкость желтой модификации окиси свинца в интервале 12,5—303° K. Отчет ВНИИФТРИ. М., 1957.
- 50а. Стрелков П. Г., Кострюков К. Н., Саморуков О. П., Склянкин А. Л. Теплоемкость бензойной кислоты в интервале 11,3—300° K. Отчет ВНИИФТРИ, М., 1957.
51. Татевский В. М., Вейц И. В., Гурвич Л. В. Приближенный расчет частот нормальных колебаний радикалов  $BF_2$ ,  $BCl_2$ ,  $AlF_2$  и  $AlCl_2$ . Отчет ИГИ АН СССР и хим. фак-та МГУ. М., 1955.
52. Татевский В. М., Логинов В. А., Туницкий Л. Н., Мальцев В. А., Мальцев А. А., Русин А. Д., Кузяков Ю. Я., Коряжкин В. А., Шевельков В. Ф. и др. Спектроскопические исследования молекулярных постоянных и энергий диссоциации кислородных соединений бора. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1959.

- 52а. Татевский В. М., Мальцев А. А., Русин А. Д., Мальцев В. А., Шевельков В. Ф. и др. Спектроскопическое исследование окислов бора и гидразина. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1960.
53. Татевский В. М., Русин А. Д., Мальцев А. А., Кузяков Ю. Я., Логинов В. А., Шевельков В. Ф. и др. Спектроскопическое исследование молекулярных постоянных и энергий диссоциации  $\text{CCl}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
54. Татевский В. М., Русин А. Д., Мальцев А. А., Шевельков В. Ф., Кузяков Ю. Я., Коряжкин В. А. и др. Спектроскопическое исследование молекулярных постоянных и энергий диссоциации  $\text{VO}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HVO}_2$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CCl}$ ,  $\text{CCl}^+$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{Mg}_2$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1958.
55. Татевский В. М., Туницкий Л. Н., Мальцев А. А., Логинов В. А., Русин А. Д., Кузяков Ю. Я., Коряжкин В. А., Шевельков В. Ф., Тюлин В. И. и др. Спектроскопические исследования молекулярных постоянных и энергий диссоциации  $\text{VO}$ ,  $\text{BF}$ ,  $\text{BeF}$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CCl}$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiBr}$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1957.
- 55а. Татевский В. М., Туницкий Л. Н., Мальцев В. А., Логинов В. А., Пейзулаев Ш. И., Мальцев А. А., Русин А. Д., Тюлин В. И. и др. Спектроскопическое исследование молекулярных постоянных  $\text{BeF}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{CCl}$  и  $\text{BF}_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1956.
56. Татевский В. М., Тюлин В. И. Приближенный расчет частот нормальных колебаний радикалов  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{CF}_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1955.
57. Татевский В. М., Тюлин В. И. Приближенный расчет частот нормальных колебаний радикалов  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{SiF}_3$  и  $\text{SiCl}_3$ . Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1955.

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА И МОНОГРАФИИ

- 57а. Абрикосов Н. Х., Лян-Цзунь-У, Шашков Ю. М. Изв. АН СССР, Отд. техн. н., Metallургия и топливо, 1960, 156.
58. Авраменко Е. И. Ж. физ. химии, 1936, 7, 339.
59. Авраменко Л., Кондратьев В. Ж. эксперим. и теор. физ., 1937, 842.
60. Акишин П. А., Вилков Л. В., Веснин Ю. И. Докл. АН СССР, 1959, 126, 310.
61. Акишин П. А., Вилков Л. В., Татевский В. М. Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 1, 143.
62. Акишин П. А., Горохов Л. Н., Сидоров Л. Н. Ж. физ. химии, 1959, 33, 2822.
63. Акишин П. А., Горохов Л. Н., Сидоров Л. Н., Вестн. Моск. ун-та, серия матем., механ., астрон., физ., химии, 1959, 194.
- 63а. Акишин П. А., Никитин О. Т., Горохов Л. Н. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1075.
64. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г. Докл. АН СССР, 1958, 118, 973.
65. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г. Ж. неорганической химии, 1960, 5, 23.
66. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З. Кристаллография, 1959, 4, 186.
67. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З. Кристаллография, 1959, 4, 360.
- 67а. Акишин П. А., Спиридонов В. П. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1317.
- 67б. Акишин П. А., Спиридонов В. П. Докл. АН СССР, 1960, 131, 557.
- 67в. Акишин П. А., Спиридонов В. П. Ж. структурн. химии, 1961, 2, 63.
68. Акишин П. А., Спиридонов В. П., Соболев Г. А. Докл. АН СССР, 1958, 118, 1134.
69. Акишин П. А., Спиридонов В. П., Соболев Г. А., Наумов В. А. Ж. физ. химии, 1957, 31, 461.
70. Акишин П. А., Спиридонов В. П., Ходченков А. Н. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1679.
71. Амирханов Х. И., Керимов А. М. Теплоэнергетика, 1957, № 9, 68.
72. Амоненко В. М., Рябчиков Л. Н., Тихинский Г. Ф., Финкель В. А. Докл. АН СССР, 1959, 128, 977.
73. Андрианов К. А., Павлов С. А. Докл. АН СССР, 1953, 88, 811.
74. Антипин П. Ф., Сергеев В. В. Ж. прикл. химии, 1954, 27, 784.
75. Арнольд Т. И. Исследование процесса взаимодействия окислов азота с озонированным кислородом и опыты синтеза высших окислов азота. Дисс. ИОНХ АН СССР, 1955.
- 75а. Артым Р. И. Ж. физ. химии, 1960, 34, 1816.
76. Аужбикович А. Е. Легкие металлы, 1936, 5, 23.
77. Багавантам С., Венкатарайуду Т. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М., ИЛ, 1959.

78. Багаряцкий Б. А., Федорова Н. И. The Airglow and Aurorae. London, 1956, стр. 174.
79. Бадилькес И. С. Рабочие вещества холодильных машин (Холодильные агенты). М., Пищепромиздат, 1952.
80. Байбуз В. Ф. Ж. физ. химии, 1958, **32**, 2644.
- 80а. Байбуз В. Ф. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. **46**, 43.
- 80б. Байбуз В. Ф. Докл. АН СССР, 1961, **140**, 1358.
- 80в. Байбуз В. Ф. Сб. трудов ГИПХ (в печати).
81. Баймаков А. Ю. Труды Ленингр. политех. ин-та, 1957, № 188, 156.
82. Бакулина И. Н. Дисс., ЛГУ, 1957.
83. Бакулина И. Н., Ионов Н. И. Докл. АН СССР, 1955, **105**, 680.
84. Бакулина И. Н., Ионов Н. И. Ж. физ. химии, 1959, **33**, 2063.
85. Банашек Е. И., Пацукова Н. Н., Рассонская И. С. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 223.
86. Бах А. Н. Ж. русск. физ.-хим. об-ва, 1897, **29**, 373.
87. Бекетов Н. Bull. Acad. sci. Russ., 1888, **32**, 186.
88. Бергман Г. А., Медведев В. А. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 158.
89. Беркенгейм А. Z. phys. Chem., 1928, **136**, 231.
90. Бернард Д. Современная масс-спектрометрия. М., ИЛ, 1957.
91. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. М., 1938.
92. Бете Г., Моррисон Ф. Элементарная теория ядра. М., 1958.
93. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.—Л., Гостехиздат, 1946.
- 93а. Борн М., Гепперт-Майер М. Теория твердого тела. Л.—М., ИЛ, 1938.
- 93б. Борн М., Хуан-Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.
94. Боровик-Романов А. С., Орлова М. П., Стрелков П. Г. Установление шкалы низких температур между 90,19° К и 10° К посредством градуировочной таблицы группы эталонных термометров сопротивления. М., 1954.
95. Бруэр Л., Сирси А. В. Успехи химии, 1958, **27**, 966.
96. Бреусов О. Н. Дисс. Хим. фак-т МГУ, 1958.
- 96а. Бреусов О. Н. Ж. структурн. химии, 1961, **2**, 173.
97. Бриллюэн Л. Квантовая статистика. ОНТИ. Харьков, Киев, 1934.
98. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К., Шамоцкий Л. М., Ченцова Л. Г., Анваер Б. И. Термические константы неорганических веществ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
99. Бродский А. Физическая химия, т. I и II. М., Госхимиздат, 1948.
100. Брокуэй Л. О. Успехи физ. наук, 1937, **17**, 175.
101. Брокуэй Л. О. Успехи физ. наук, 1937, **17**, 280.
102. Броунштейн Б. И. Ж. физ. химии, 1957, **31**, 1606.
103. Броунштейн Б. И. Ж. физ. химии, 1957, **31**, 1774.
104. Броунштейн Б. И. Ж. физ. химии, 1961, **35**, 1558.
105. Броунштейн Б. И., Гурвич Л. В., Юнгман В. С., Юрков Г. Н. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 3.
106. Броунштейн Б. И., Гурвич Л. В., Юнгман В. С., Юрков Г. Н. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 11.
107. Броунштейн Б. И., Гурвич Л. В., Юнгман В. С., Юрков Г. Н. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 21.
108. Броунштейн Б. И., Юдин Б. Ф., Луковский О. С. Ж. физ. химии, 1959, **33**, 2773.
109. Броунштейн Б. И., Юрков Г. Н. Ж. физ. химии, 1959, **33**, 1289.
110. Броунштейн Б. И., Юрков Г. Н. Ж. физ. химии, 1962, **36**, 1191.
- 110а. Броунштейн Б. И., Юрков Г. Н. Ж. физ. химии, 1962, **36** (в печати).
111. Броунштейн Б. И., Юрков Г. Н. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. **46**, 29.
- 111а. Бурдун Г. Д. Единицы физических величин. М., Стандартгиз, 1960.
112. Бутков К. В. Recueil trav. chim., 1948, **67**, 551.
113. Бутков К. В. Ж. физ. химии, 1949, **23**, 832.
114. Бутков К. В., Розенбаум Р. Б. Ж. физ. химии, 1950, **24**, 706.
115. Бутузов В. П., Бокша С. С., Гоникберг М. Г. Докл. АН СССР, 1956, **108**, 837.
116. Бучельникова Н. С. Успехи физ. наук, 1958, **65**, 351.
117. Бэрдж Р. Т. Успехи физ. наук, 1944, **26**, 74.
- 117а. Ваничев А. П., Меньшикова З. Е. Таблицы термодинамических функций некоторых веществ. М., 1954.
118. Василевский К. П., Байков В. И. Тезисы XI Всесоюзной конференции по спектроскопии. Л., 1960.
- 118а. Василевский К. П., Байков В. И. Оптика и спектроскопия. 1961, **11**, 41.

119. Введенский А. А. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. Л.—М., Гостоптехиздат, 1949.
- 119а. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостоптехиздат, 1960.
120. Вега Г. Таблицы семизначных логарифмов. Изд-во геодез. и картограф. лит., М., 1954.
121. Вейц И. В., Дисс. Хим. фак-т МГУ, 1957.
122. Вейц И. В., Гурвич Л. В. Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, 22.
123. Вейц И. В., Гурвич Л. В. Ж. физ. химии, 1956, **108**, 659.
124. Вейц И. В., Гурвич Л. В. Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, 145.
125. Вейц И. В., Гурвич Л. В. Ж. физ. химии, 1957, **31**, 2306.
126. Вейц И. В., Гурвич Л. В., Ртищева Н. П. Ж. физ. химии, 1958, **32**, 2532.
127. Веннер Р. Термохимические расчеты. М., ИЛ, 1950.
- 127а. Вильсон Е., Дешнус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., ИЛ, 1960.
128. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 1. М.—Л., ГИТТЛ, 1949.
129. Воробьев А. Ф. Дисс. Хим. фак-т МГУ, 1958.
- 129а. Воробьев А. Ф., Колесов В. П., Скуратов С. М. Ж. неорган. химии, 1960, **5**, 1402.
- 129б. Воробьев А. Ф., Скуратов С. М. Ж. физ. химии, 1958, **32**, 2580.
130. Воробьев А. Ф., Скуратов С. М. Ж. неорган. химии, 1960, **5**, 1398.
131. Воробьев Б. А., Ртищева Н. П. Таблицы термодинамических функций гармонического осциллятора. ИГи АН СССР, М., 1957 (рукопись).
132. Воробьев Б. А., Ртищева Н. П. Таблицы для вычисления по методу Гордона термодинамических функций многоатомных газов, молекулы которых имеют дважды вырожденные колебания. ИГи АН СССР. М., 1957 (рукопись).
133. Воробьев Б. А., Ртищева Н. П. Таблицы для вычисления термодинамических функций по методу Гордона и Барнес. ИГи АН СССР. М. 1955 (рукопись).
134. Воскресенская Н. К., Соколов В. А., Банашек Е. И., Шмидт Н. Е. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 233.
135. Вукалович М. П. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара до 1000 атм и 1000° С. М., Машгиз, 1958.
136. Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Прусанов П. Г. Теплоэнергетика, 1958, № 7, 22.
137. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силецкий В. С., Тимофеев В. Н. Термодинамические свойства газов. М., Машгиз, 1953.
138. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. М., 1948.
139. Вукалович М. П., Шейндлин А. Е., Рассказов Д. С. Теплоэнергетика, 1958, № 7, 7.
- 139а. Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н., Скуратов С. М. Ж. неорган. химии, 1960, **5**, 2141.
- 139б. Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н., Скуратов С. М. Ж. неорган. химии, 1960, **5**, 2651.
140. Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н., Тимофеев Б. И., Скуратов С. М. Докл. АН СССР, 1959, **127**, 1016.
- 140а. Гальченко Г. Л., Тимофеев Б. И., Скуратов С. М. Ж. неорган. химии, 1960, **5**, 2645.
141. Гейдон А. Г. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
142. Гейдон А. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
143. Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск, 1957.
144. Гельд П. В., Кочнев М. И. Докл. АН СССР, 1948, **61**, 649.
145. Гельд П. В., Кочнев М. И. Ж. прикл. химии, 1948, **21**, 1249.
146. Гельман Г. Г. Квантовая химия. М., 1937.
147. Герасимов Я. И. Ж. физ. химии, 1959, **33**, 2392.
148. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. I, II, III. ОНТИ, М., 1933—1934.
149. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии (Справочное руководство.), т. 1. М., Металлургиздат, 1960.
150. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М., ИЛ, 1948.
151. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
152. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
- 152а. Гиндин И. А., Лазарев Ф. Г., Стародубцев Я. Д., Хоткевич В. И. Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **35**, 802.
- 152б. Гирин О. П. Оптика и спектроскопия, 1960, **9**, 673.

- 152в. Гирин О. П. Тезисы XI Всесоюзной конференции по спектроскопии. Л., 1960.
153. Глестон С. Теоретическая химия. М., ИЛ, 1950.
154. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.
155. Годнев И. Н. Дисс. Физ.-хим. ин-т им. Карпова, М., 1937.
156. Годнев И. Н. Ж. физ. химии, 1953, 27, 1702.
157. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., Гостехиздат, 1956.
158. Годнев И. Н., Свердлин А. С. Ж. эксперим. и теор. физ., 1935, 5, 864.
159. Годнев И. Н., Свердлин А. С. Ж. физ. химии, 1936, 8, 904.
160. Годнев И. Н., Филатова Н. Н. Докл. АН СССР, 1946, 52, 43.
161. Голдстейн Г. Классическая механика. М., ГИТТЛ, 1957.
162. Гомельский К. З. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1859.
163. Гопштейн П. М. Докл. АН СССР, 1944, 43, 392.
164. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р. Радиоспектроскопия, М., Гостехиздат, 1955.
165. Горохов Л. Н., Ходеев Ю. С., Акишин П. А. Ж. неорганической химии, 1958, 3, 2597.
166. ГОСТ 8550-57.
- 166а. Грачев Н. С., Кириллов П. Л. Инженерно-физический ж., 1960, № 6, 62.
167. Гросс Е. Ф., Вукс М. Ф. Докл. АН СССР, 1935, 1, 216.
- 167а. Грязнов В. М., Фрост А. В. Статистические методы расчета термодинамических величин. М., 1949.
168. Гурвич А. М., Фрост А. В. Уч. зап. МГУ, 1953, вып. 164, 129.
169. Гурвич А. М., Шаулов Ю. Х. Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. Изд-во МГУ, 1955.
170. Гурвич Л. В., Вейц И. В. Изв. АН СССР, серия физ., 1958, 22, 673.
171. Гурвич Л. В., Квливидзе В. А. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1672.
172. Гурвич Л. В., Квливидзе В. А., Воробьев Б. А., Прозоровский Е. А., Ртищева Н. П., Юнгман В. С. Сб. трудов ГИПХ (в печати).
173. Гурвич Л. В., Квливидзе В. А., Прозоровский Е. А., Ртищева Н. П. Сб. трудов ГИПХ (в печати).
174. Гурвич Л. В., Квливидзе В. А., Ртищева Н. П. Ж. физ. химии, 1962, 36, 219.
175. Гурвич Л. В., Коробов В. В., Ж. физ. химии, 1956, 30, 2794.
176. Гурвич Л. В., Новиков М. М. Оптика и спектроскопия, 1959, 7, 116.
177. Гурвич Л. В., Юнгман В. С. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1927.
178. Гурвич Л. В., Юнгман В. С., Прозоровский Е. А., Воробьев Б. А. Труды Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1960, 12, 198.
179. Джелепов Б. С., Зырянова Л. Н. Успехи физ. наук, 1952, 48, 465.
180. Дрозин Н. Н. Ж. прикл. химии, 1952, 25, 1109.
181. Дяткина М. Ж. физ. химии, 1946, 20, 363.
182. Евсеев А. М., Пожарская Г. В., Несмеянов А. Н., Герасимов Я. И. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 2189.
183. Евсеев А. М., Пожарская Г. В., Несмеянов А. Н., Герасимов Я. И. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 2196.
184. Ельяшевич М. А., Бюлл. Комис. по исслед. Солнца АН СССР, 1934, № 10—11.
185. Ельяшевич М. А. Успехи физ. наук, 1946, 28, 482.
186. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М., Гостехиздат, 1953.
- 186а. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.
187. Ельяшевич М. А., Никитина О. Н. Докл. АН СССР, 1956, 111, 325.
188. Еропкин Д. И., Кондратьев В. Н. Бюлл. Комис. по исслед. Солнца АН СССР, 1934, № 7.
189. Жаботинский А. Е. Успехи химии, 1955, 24, 730.
190. Жданов Г. С., Звонкова З. К. Докл. АН СССР, 1952, 82, 743.
191. Заалишвили Ш. Д. Ж. физ. химии, 1952, 26, 882.
192. Заалишвили Ш. Д. Ж. физ. химии, 1952, 26, 970.
193. Заалишвили Ш. Д. Успехи химии, 1955, 24, 759.
194. Заалишвили Ш. Д. Ж. физ. химии, 1956, 30, 1891.
- 194а. Задумкин С. Н. Инженерно-физический ж., 1960, № 10, 63.
- 194б. Зайцева С. А. Дипломная работа. Хим. факт МГУ, 1961.
195. Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 1950, 10, 542.
196. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры, т. I и II. М., ГИТТЛ, 1956.
197. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., ИЛ, 1956.

198. Ионов Н. И. Докл. АН СССР, 1948, 59, 467.
- 198а. Ицкевич Е. С. Теплоемкость слоистых решеток при низких температурах. Дисс. ИФП АН СССР, М., 1957.
199. Каблук И. А. Термохимия. ОНТИ ГХТИ, 1934.
200. Каблук И. А., Перельман Ф. М. Ж. общ. химии, 1931, 1, 1249.
201. Казарновский Я. С. Acta phys. chim. USSR, 1940, 12, 513.
202. Казарновский Я. С., Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1943, 17, 172.
203. Казарновский И. А., Никольский Г. П., Аблецова Т. А. Докл. АН СССР, 1949, 64, 69.
204. Кандыба В. В., Кантор П. Б., Красовицкая Р. М., Фомичев Е. Н. Докл. АН СССР, 1960, 131, 566.
205. Кане А. А. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 98.
206. Кантор П. Б., Кандыба В. В., Кан Л. С., Красовицкая Р. М., Фомичев Е. Н. (в печати).
207. Кантор П. Б., Кисель А. Н., Фомичев Е. Н. Укр. физ. ж., 1960, 5, 358.
208. Кантор П. Б., Красовицкая Р. М., Кисель А. Н. Физика и металловедение, 1960, 10, 835.
- 208а. Капустинский А. Ф. Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии. ОНТИ, М.—Л., 1935.
209. Капустинский А. Ф. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1948, 568.
210. Капустинский А. Ф., Каньковский Р. Т. Ж. физ. химии, 1958, 32, 2810.
211. Капустинский А. Ф., Самойлов О. Я. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 218.
212. Капустинский А. Ф., Стоханова М. С. Труды Моск. хим-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1956, вып. 22, 21.
213. Капустинский А. Ф., Шамовский Л. М. Acta phys. chim. USSR, 1936, 4, 791.
- 213а. Капустинский А. Ф., Шамовский Л. М. Труды Всес. науч.-исслед. ин-та минерального сырья, 1936, вып. 109, 55.
214. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., Госхимиздат, 1953.
215. Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1953, 27, 775.
216. Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1953, 27, 934.
217. Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1954, 28, 186.
218. Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1954, 28, 353.
219. Карапетьянц М. Х. Труды Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1954, вып. 18, 27.
220. Карапетьянц М. Х. Труды Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1955, вып. 20, 10.
221. Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1956, 30, 593.
222. Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1763.
223. Квасников А. В. Теория жидкостных реактивных двигателей, ч. 1. Л., Судпромгиз, 1959.
224. Киреев В. А. Сб. работ по физ. химии. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, 182.
- 224а. Киреев В. А. Ж. физ. химии, 1948, 22, 847.
225. Киреев В. А. Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1956.
226. Кириллин В. А., Румянцев Л. Л. Электр. станции, 1950, 21, 8.
227. Кириллин В. А., Румянцев Л. И. Труды Моск. энерг. ин-та, 1953, вып. XI.
- 227а. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Чеховской В. Я. Докл. АН СССР, 1960, 135, 125.
- 227б. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Чеховской В. Я. Инженерно-физический ж., 1961, 4, № 2, 3.
228. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Докл. АН СССР, 1955, 105, 472.
229. Кириллов П. А., Грачев Н. С., Инженерно-физический ж., 1959, 2, № 5, 3.
230. Киркина Д. Ф., Новоселова А. В., Симанов Ю. П. Докл. АН СССР, 1956, 107, 837.
231. Китайгородский А. И., Попова Т. А., Ботвинкин О. К. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1933, 6, 135.
232. Китайгородский А. И., Хоцянова Т. Л., Стручков Ю. Т. Докл. АН СССР, 1951, 78, 1161.
233. Кобозев Н. И., Некрасов Л. И., Еремин Е. Н. Ж. физ. химии, 1956, 30, 2580.
- 233а. Козман У. Введение в квантовую химию. М., ИЛ, 1960.
234. Колесов В. П., Попов М. М., Скуратов С. М. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 1233.
- 234а. Колесов В. П., Скуратов С. М. Ж. неорганической химии, 1961, 6, 1741.
235. Колесов В. П., Скуратов С. М., Зайкин И. Д. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 1237.
236. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
237. Кондратьев В. Н. Докл. АН СССР, 1938, 20, 547.

238. Кондратьев В. Н. Ж. физ. химии, 1939, 13, 1260.
239. Кондратьев В. Н. Изв. АН СССР, серия физ., 1940, 4, 71.
240. Кондратьев В. Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1944.
241. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. Изд-во АН СССР, 1946.
242. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
243. Кондратьев В. Н. Успехи химии, 1957, 26, 861.
244. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
245. Кондратьев В. Н., Яковлева А. Ж. физ. химии, 1940, 14, 859.
246. Кондратьева Е., Кондратьев В. Н. Ж. физ. химии, 1940, 14, 1528.
247. Кондратьева Е., Кондратьев В. Н. Ж. физ. химии, 1944, 18, 102.
248. Корнилов А. Н. Дисс. Хим. факт МГУ. М., 1959.
249. Коробов В. В., Фрост А. В. Свободные энергии органических соединений. М., 1949.
250. Коряжкин В. А., Татевский В. М., Харитонов Ю. А. Вестн. Моск. ун-та, серия химич., 1961, № 1, 48.
251. Кострюков В. Н. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1759.
- 251а. Кострюков В. Н., Морозова Г. Х. Ж. физ. химии, 1960, 34, 1833.
252. Кострюков В. Н., Саморуков О. П., Стрелков П. Г. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1354.
253. Кострюков В. Н., Стрелков П. Г. Ж. физ. химии, 1954, 28, 1825.
254. Котов Ю. И., Тюлин В. И., Татевский В. М. Оптика и спектроскопия, 1958, 4, 271.
255. Коттрелл Г. Прочность химических связей. М., ИЛ, 1956.
- 255а. Кочеров П. В., Гельд П. В. Ж. неорганической химии, 1960, 5, 1774.
256. Кравцов В. А. Успехи физ. наук, 1952, 47, 341.
257. Кравцов В. А. Успехи физ. наук, 1954, 54, 3.
258. Кравцов В. А. Успехи физ. наук, 1958, 65, 451.
259. Краснов К. С. Ж. неорганической химии, 1957, 2, 1725.
260. Краснов К. С. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 530.
261. Красовицкая Р. М., Кантор П. Б., Кан Л. С., Кандыба В. В., Куцына Л. М., Фомичев Е. Н. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1499.
- 261а. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., 1959.
262. Крестовников А. Н., Каретников Г. А. Легкие металлы, 1934, № 4, 29.
263. Кривич С. С. Докл. АН СССР, 1939, 23, 36.
264. Кривич С. С. Ж. физ. химии, 1941, 15, 739.
265. Крылов А. Н. Лекции о приближенных вычислениях. Л., 1933.
266. Крюкова Т. А. Завод. лабор., 1937, 31, 47.
267. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. М., ИЛ, 1954.
- 267а. Кувыркин О. Н., Бреусов О. Н., Новоселова А. В., Семенов К. Н. Ж. физ. химии, 1960, 34, 343.
268. Кузяков Ю. Я., Татевский В. М. Оптика и спектроскопия, 1958, 5, 699.
269. Кузяков Ю. Я., Татевский В. М. Науч. докл. высшей школы. Химия и химич. технология, 1959, № 2, 233.
- 269а. Кузяков Ю. Я., Татевский В. М. Оптика и спектроскопия, 1959, 7, 467.
- 269б. Кузяков Ю. Я., Татевский В. М. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химич. технол., 1960, 3, 293.
270. Кузяков Ю. Я., Татевский В. М., Туницкий Л. Н. Оптика и спектроскопия, 1960, 9, 156.
271. Кульбах В. О. Пром. орг. химии, 1939, 6, 34.
272. Ландау Л., Лифшиц Е. Статистическая физика. Гостехиздат, 1951.
- 272а. Ландсберг Г. С., Барышанская Ф. С. Изв. АН СССР, серия физ., 1946, 10, 509.
273. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
- 273а. Левина М. Е., Калитин В. И. Ж. неорганической химии, 1962, 7 (в печати).
274. Лисица М. П., Малинко В. Н. Оптика и спектроскопия, 1958, 4, 455.
275. Лисица М. П., Малинко В. Н. Оптика и спектроскопия, 1959, 6, 694.
- 275а. Лисица М. П., Стрижевский В. Л. Укр. физ. ж., 1960, 5, 36.
276. Лисица М. П., Цященко Ю. П. Оптика и спектроскопия, 1959, 6, 605.
277. Лифшиц И. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1952, 22, 471.
278. Лифшиц И. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1952, 22, 475.
279. Логинов В. А. Оптика и спектроскопия, 1959, 6, 111.

280. Лоткова Э.Н., Обухов-Денисов В. В., Соболев Н. Н., Черемисинов В. М. Оптика и спектроскопия, 1956, 1, 772.
281. Лугинин В. Ф. Описание различных методов определения теплот горения органических соединений. М., 1894.
282. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М., ИЛ, 1948.
283. Льюис Г., Рендалл М. Химическая термодинамика. ОНТИ, Химтеоретиздат, 1936.
284. Ляшенко В. С. Metallurg, 1935, 10, 85.
285. Майер Д., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. М., ИЛ, 1952.
286. Маколкин И. А. Ж. физ. химии, 1942, 16, 13.
287. Максименко М. С., Полубелова А. С. Труды Ленингр. технол. Ин-та им. Ленсовета, 1955, вып. 33, 30.
- 287а. Мальцев А. А. Оптика и спектроскопия, 1960, 9, 428.
288. Мальцев А. А., Винокуров В. Г., Татевский В. М. Материалы X Всес. совещания по спектроскопии, т. 1. Молекулярная спектроскопия. Изд-во Львовского гос. ун-та, 1957, 480.
- 288а. Мальцев А. А., Катаев Д. И., Татевский В. М. Оптика и спектроскопия, 1960, 9, 713.
289. Мальцев А. А., Кузяков Ю. Я., Татевский В. М. Материалы X Всес. совещания по спектроскопии, т. I. Молекулярная спектроскопия. Изд-во Львовского гос. ун-та, 1957, 475.
- 289а. Мальцев А. А., Матвеев В. К., Татевский В. М. Тезисы XI Всесоюзной конференции по спектроскопии. Л, 1960.
- 289б. Мальцев А. А., Матвеев В. К., Татевский В. М. Докл. АН СССР, 1961, 137, 123.
290. Мальцев А. А., Москвитина Е. Н., Татевский В. М. Материалы X Всес. совещания по спектроскопии, т. I. Молекулярная спектроскопия. Изд-во Львовского гос. ун-та, 1957.
- 290а. Мальцев А. А., Татевский В. М. Оптика и спектроскопия, 1961, 10, 563.
291. Мамотенко М. Ф. Сборник работ по физ. химии. Изд-во АН СССР, 1947, 5.
- 291а. Маркин Е. П., Соболев Н. Н. Изв. АН СССР, сер. физ., 1959, 23, 62.
292. Маслов П. Г. Ж. физ. химии, 1951, 25, 803.
293. Маслов П. Г., Маслов Ю. П. Химия и технол. топлив и масел, 1958, 10, 50.
- 293а. Матвеев В. К. Тезисы докладов конференции молодых ученых Химического факультета МГУ и ВХО им. Д. И. Менделеева, май 1962 г.
- 293б. Матвеев В. К., Мальцев А. А., Татевский В. М. Вестн. Моск. ун-та, серия химич., 1961, № 1, 51.
294. Маянц Л. С. Труды Физ. ин-та АН СССР, 1950, 5, 63.
- 294а. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М., Изд-во АН СССР, 1960.
295. Медведев В. А. Дисс. ИГИ АН СССР, 1955.
296. Медведев В. А. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1690.
297. Медведев В. А. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1851.
298. Медведев В. А. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1481.
299. Медведев В. А., Коробов В. В., Байбуз В. Ф. Ж. физ. химии, 1959, 33, 58.
300. Микеладзе Ш. Е. Численные методы математического анализа. М., ГИТТЛ, 1953.
301. Мищенко К. П., Каганович Ю. Я. Ж. прикл. химии, 1949, 22, 1078.
302. Моргулис Н. Д., Гаврилюк В. М., Кулик А. Е. Докл. АН СССР, 1955, 101, 479.
303. Морозов В. П. Укр. хим. ж., 1955, 21, 554.
304. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. Изд-во АН СССР, 1949.
305. Нарышкин И. И. Ж. физ. химии, 1939, 13, 528.
306. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1952.
307. Некрасов Л. И., Скороходов И. И. Вестн. Моск. ун-та, 1956, 213.
308. Некрасов Л. И., Скороходов И. И. Ж. физ. химии, 1956, 30, 1189.
- 308а. Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.—Л., 1929.
- 308б. Несмеянов Ан. Н., Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
309. Несмеянов Ан. Н., Белых Л. П. Ж. физ. химии, 1960, 34, 841.
310. Несмеянов Ан. Н., Де Дык Ман. Докл. АН СССР, 1958, 123, 1064.
311. Несмеянов Ан. Н., Иофа Б. З. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 486.
312. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А. Ж. неорганической химии, 1957, 2, 946.
313. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А. Ж. неорганической химии, 1957, 2, 1183.
314. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А., Ж. неорганической химии, 1959, 4, 231.
315. Несмеянов Ан. Н., Фирсова Л. П. Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1959, № 3, 150.
- 315а. Несмеянов Ан. Н., Фирсова Л. П. Ж. физ. химии, 1960, 34, 1032.

316. Несмеянов Ан. Н., Фирсова Л. П., Исакова Е. П. Ж. физ. химии, 1960, 34, 1200.
- 316а. Несмеянов Ан. Н., Фирсова Л. П., Исакова Е. П. Ж. физ. химии, 1960, 34, 1699.
317. Несмеянов Ан. Н., Фирсова Л. П. Ж. физ. химии, 1960, 34, 1907.
318. Николай Е. Л. Лекции по теоретической механике, часть II. Динамика. Изд. 6-е, ОНТИ, Л. — М., 1936.
319. Никольский Б. П., Долгов Б. Н., Залкинд Ю. С., Морачевский Ю. В., Позин М. Е., Птицын Б. В., Смирнов Н. И. Справочник химика, т. 1. Л., Госхимиздат, 1951.
320. Никольский К. В. Квантовая механика молекулы. М, ГТТИ, 1934.
321. Новиков М. М., Туницкий Л. Н., Оптика и спектроскопия, 1960, 8, 752.
- 321а. Новоселова А. В. Успехи химии, 1959, 28, 33.
322. Новоселова А. В., Бреусов О. Н., Киркина Д. Ф., Симанов Ю. П. Ж. неорган. химии, 1956, 1, 2670.
323. Новоселова А. В., Муратов Ф. Ш., Решетникова Л. П., Гордеев И. В. Вестн. Моск. ун-та, 1958, № 6, 181.
324. Новоселова А. В., Симанов Ю. П., Ярембаш Е. И. Ж. физ. химии, 1952, 26, 1244.
325. Овчаренко И. Е., Туницкий Л. Н., Якутин В. И. Оптика и спектроскопия, 1960, 8, 746.
326. ОСТ 5859.
327. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Шабанова Л. Н. Докл. АН СССР, 1958, 120, 66.
328. Павлов Д. С. Ж. физ. химии, 1940, 14, 601.
329. Павлова И. А. Холодильная техника. Сб., 1955, 42.
- 329а. Панкратьев Ю. Д. Дипломная работа. Хим. фак-т МГУ, 1961.
330. Пацукова Н. Н. Дисс. ИОНХ АН СССР им. Н. С. Курнакова. М., 1953.
331. Пивоваров В. М., Василевский К. П., Бобович Я. С. Оптика и спектроскопия (в печати).
332. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. М., 1954.
333. Попов М. М., Гальченко Г. Л. Ж. общ. химии, 1951, 21, 2220.
334. Попов М. М., Широких П. К., Z. phys. Chem. A., 1933, 167, 183.
335. Предводителей А. С., Ступоченко Е. В., Плешанов А. С., Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б. Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 12 000 до 20 000° К и давлений от 0,001 до 1000 атмосфер). М., 1959.
336. Предводителей А. С., Ступоченко Е. В., Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б. Термодинамические функции компонент воздуха в интервале температур от 12000 до 20 000° К и интервале давлений от 0,001 до 1000 атм. Отчет ЛФГ ЭНИН АН СССР, 1956.
337. Приселков Ю. А., Несмеянов Ан. Н. Докл. АН СССР, 1954, 95, 1207.
338. Приселков Ю. А., Цепляева А. В., Сапожников Ю. А. Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1959, № 1, 106.
- 338а. Приселков Ю. А., Сапожников Ю. А., Цепляева А. В. Изв. АН СССР. Отд. техн. н., металлургия и топливо, 1960, № 1, 134.
- 338б. Проект номенклатуры неорганических соединений. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Изд-во АН СССР. М., 1959.
- 338в. Прокофьев В. К. Ж. эксперим. и теор. физ., 1931, 1, 111.
- 338г. Приселков Ю. А., Цепляева А. В., Сапожников Ю. А. Отчет хим. фак-та МГУ. М., 1961.
339. Пурмаль А. П. Ж. физ. химии, 1955, 29, 846.
340. Пурмаль А. П., Фрост А. В. Вестн. Моск. ун-та, серия химич., 1961, № 1, 25.
341. Радина Л. Б., Пушкарева З. А., Кошко З. Ю. Докл. АН СССР, 1958, 123, 483.
342. Рамбиди Н. Дисс. Хим. фак-т МГУ, 1959.
343. Рассказов Д. С. Дисс. МЭИ, 1958.
344. Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Некрасов Л. И., Скороходов И. И. Ж. физ. химии, 1958, 32, 87.
- 344а. Рекомендация Комиссии по химической термодинамике. Успехи химии, 1959, XXVIII, 1134.
- 344б. Решетников Н. А. Ж. неорган. химии, 1961, 6, 682.
345. Робертс Д. Теплота и термодинамика, М.—Л., Гостехиздат, 1950.
346. Робертсон А. Дж. Б. Прикладная масс-спектрометрия. Доклады на конференции в Лондоне (1953 г.). М., Гостоптехиздат, 1958, стр. 116.
347. Родигина Э. Н., Гомельский К. З. Ж. физ. химии, 1955, 29, 1105.
348. Родигина Э. Н., Гомельский К. З. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1828.
349. Родигина Э. Н., Гомельский К. З., Лугинина В. Ф. Ж. неорган. химии, 1959, 4, 975.
350. Родигина Э. Н., Гомельский К. З., Лугинина В. Ф. Ж. физ. химии, 1961, 35, 1799.

351. Ромадин В. П. Теплоэнергетика, 1958 (7), 30.
- 351а. Русин А. Д. Тезисы докладов конференции молодых ученых Химического факультета МГУ и ВХО им. Д. И. Менделеева, май 1962 г.
- 351б. Русин А. Д., Татевский В. М. Докл. АН СССР, 1961, **139**, 630.
352. Рыбкин Л. Л. Изв. Всес. Теплотехнич. ин-та, 1952, **21**, 8.
353. Рысс И. Г. Докл. АН СССР, 1939, **24**, 570.
354. Рысс И. Г. Ж. физ. химии, 1940, **14**, 571.
355. Рысс И. Г. Успехи химии, 1952, **21**, 857.
356. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
- 356а. Рябчиков Л. Н., Тихинский Г. Ф. Физика металлов и металловедение, 1960, **10**, 635.
- 356б. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор и его соединения и сплавы. Киев. Изд-во АН УССР, 1960.
357. Свентославский В. Ж. русск. физ.-хим. общ-ва, 1908, **11**, 1257.
358. Свентославский В. Ж. русск. физ.-хим. общ-ва, 1908, **11**, 1602.
359. Свердлин А. С. Ж. физ. химии, 1954, **28**, 780.
360. Свердлин А. С. Ж. физ. химии, 1958, **32**, 659.
361. Свердлин А. С., Годнев И. Н. Ж. физ. химии, 1953, **27**, 1580.
362. Свердлин А. С., Годнев И. Н. Ж. физ. химии, 1955, **29**, 1807.
- 362а. Свердлов Л. М. Докл. АН СССР, 1951, **78**, 1115.
- 362б. Свердлов Л. М. Докл. АН СССР, 1952, **86**, 513.
363. Свердлов Л. М. Докл. АН СССР, 1953, **91**, 503.
364. Свердлов Л. М. Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, 540.
365. Свердлов Л. М., Клочковский Ю. В., Кукина В. С. Инженерно-физический ж., 1958, № 12, 43.
366. Свердлов Л. М., Пахомова Н. Л. Докл. АН СССР, 1953, **91**, 51.
367. Свердлов Л. М., Пахомова Н. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1954, **26**, 64.
- 367а. Сводка физико-химических обозначений и терминов. Ж. физ. химии, 1960, **34**, 2381.
368. Сегал Б. И., Семендяев К. А. Пятизначные математические таблицы. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
- 368а. Семенкович С. А. Труды ВАМИ, 1960, **44**, 113.
369. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Госхимиздат, Л., 1934.
370. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1954.
371. Семенов С. С. Докл. АН СССР, 1957, **114**, 841.
372. Серебренников Н. Н., Гельд П. В. Докл. АН СССР, 1954, **97**, 695.
- 372а. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н. Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, 393.
373. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н. Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, 710.
374. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н. Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, 717.
375. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н. Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, 560.
376. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н. Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, 9.
- 376а. Синельников Н. Н. Докл. АН СССР, 1953, **92**, 369.
- 376б. Синярев Г. Б., Добровольский М. В. Жидкостные ракетные двигатели. Теория и проектирование. М., Оборонгиз, 1957.
377. Сирота А. М. Теплоэнергетика, 1958, № 7, 10.
378. Сирота А. М., Тимрот Д. Л. Теплоэнергетика, 1956, № 7, 16.
- 378а. Склянкин А. А., Стрелков П. Г. Ж. прикл. механ. и техн. физ., 1960, № 2, 100.
379. Скороходов И. И., Некрасов Л. И., Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Кобозев Н. И. Ж. физ. химии, 1959, **33**, 2090.
380. Скрипов В. П. Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **35**, 1294.
381. Скуратов С. М. Измерит. техника, 1959 (9), 32.
- 381а. Скуратов С. М., Колесов В. П. Ж. физ. химии, 1961, **35**, 1156.
382. Скуратов С. М., Лапушкин С. А. Ж. общ. химии, 1951, **21**, 2217.
383. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. М., Metallurgizdat, 1952.
384. Слай Д. Ядерные реакторы. III. Материалы для ядерных реакторов. М., ИЛ, 1956, 108.
385. Смирнов М. В., Чукуреев Н. Я. Ж. неорганич. химии, 1958, **3**, 2445.
386. Смирнова И. В., Фрост А. В. Уч. зап. МГУ, 1953, № 164, 145.
387. Соколова Н. Д., Скуратов С. М., Шемонаева А. М., Юлдашева В. М. (в печати).
388. Спиридонов В. П. Дисс. Хим. фак-т МГУ, М., 1958.
389. Стадник П. М. Докл. АН СССР, 1952, **87**, 445.
390. Степанов Б. И. Изв. АН СССР, серия физ., 1940, **4**, 65.

391. Степанов Б. И. Докл. АН СССР, 1944, **45**, 61.
392. Степанов Б. И. Ж. эксперим. и теор. физ., 1945, **15**, 43.
393. Степанов Б. И. Расчет частот колебаний молекул  $V_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgF_2$  и  $AlF_3$ . ГОИ им. С. И. Вавилова, 1949 (рукопись).
394. Стрелков П. Г. Термометрия низких температур. М., Стандартгиз, 1958.
395. Стрелков П. Г., Боровик-Романов А. С., Орлова М. П. Ж. физ. химии, 1954, **28**, 345.
396. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г. Докл. АН СССР, 1952, **85**, 1085.
397. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г. Ж. физ. химии, 1954, **28**, 645.
398. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г., Самойлов Б. Н. Ж. физ. химии, 1954, **28**, 459.
399. Стрелков П. Г., Склянкин А. А., Кострюков В. Н. Измерит. техника, 1961, № 6, 24.
400. Ступоченко Е. В., Самуилов Е. В., Плешанов А. С., Рождественский И. Б. Ж. физ. химии, 1960, **34**, 1265.
401. Ступоченко Е. В., Стаханов И. П., Самуилов Е. В., Плешанов А. С., Рождественский И. Б. Физическая газодинамика. Сб. работ ЭНИН АН СССР, М., 1959, 3.
402. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., ИЛ, 1949.
403. Таблицы термодинамических свойств водяного пара. М., ВТИ, 1952.
404. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М., Госэнергоиздат, 1956.
405. Тагиров Р. Б. Ж. физ. химии, 1956, **30**, 949.
406. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л. Докл. АН СССР, 1956, **111**, 376.
407. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л. Ж. техн. физ., 1956, **26**, 497.
408. Татевский В. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1945, **15**, 445.
409. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химическом строении. М., Изд-во МГУ, 1953.
410. Татевский В. М. Докл. АН СССР, 1955, **101**, 901.
- 410а. Татевский В. М., Коптев Г. С., Мальцев А. А. Оптика и спектроскопия, 1961, **11**, 724.
411. Татевский В. М., Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1960, **34**, 241.
412. Татевский В. М., Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1960, **34**, 489.
413. Татевский В. М., Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1960, **34**, 708.
414. Татевский В. М., Туницкий Л. Н., Новиков М. М. Оптика и спектроскопия, 1958, **5**, 520.
415. Татевский В. М., Фрост А. В. Вестн. Моск. ун-та, 1947, № 3, 65.
416. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1959.
417. Твердовский И. П., Хачкурзов Г. А., Куратов Л. Ф., Оречкина Н. Б., Броунштейн Б. И. Термодинамические свойства соединений трития. Отчет ГИПХ. 1954.
418. Теплофизические свойства веществ. Справочник под ред. Н. Б. Варгафтика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956.
419. Теренин А. Н. Acta phys. chim. USSR, 1936, **5**, 465.
420. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания. Справочник в 3-х томах. Отв. ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1956.
421. Тимрот Д. Л. Пар высокого давления в энергетике. Госэнергоиздат, 1949.
422. Туровцева З. М., Литвинова Н. Ф., Михайлова Г. В., Носков Н. С., Халитов Р. Ш. Ж. аналитич. химии, 1957, **12**, 208.
423. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М., ИЛ, 1949.
424. Фиалков Я. А. Межгалоидные соединения. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
425. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Справочник под ред. М. Д. Тиличеева, вып. I, М.—Л., Гостоптехиздат, 1945.
426. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Справочник под ред. М. Д. Тиличеева, вып. II, М.—Л., Гостоптехиздат, 1947.
427. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Справочник под ред. М. Д. Тиличеева, вып. III, М.—Л., Гостоптехиздат, 1951.
428. Физические методы органической химии, т. V. М., ИЛ, 1957, стр. 350.
- 428а. Фирсова Л. П., Несмеянов Ан. Н. Ж. физ. химии, 1960, **34**, 2615.
429. Франкевич Е. Л., Тальрозе В. Л. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 1501.
430. Фрост А. В. Ж. общ. химии, 1934, **4**, 124.
431. Фрост А. В. Труды завода «Химгаз», 1935, **2**, 98.
432. Фрост А. В. Труды завода «Химгаз», 1936, **3**, 27.
433. Фрост А. В., Акишин П. А., Гурвич Л. В. Вестн. Моск. ун-та, 1953, № 12, 85.
434. Хандамирова Н. Э., Евсеев А. М., Пожарская Г. В., Борисов Е. А., Несмеянов Ан. Н., Герасимов Я. И. Ж. неорганической химии, 1959, **4**, 2192.

435. Х а ч к у р у з о в Г. А. Термодинамические свойства белого фосфора, Л., ГИПХ МХП СССР, 1954 (рукопись).
436. Х а ч к у р у з о в Г. А. Периодические закономерности спектроскопических свойств двухатомных молекул. ГИПХ МХП СССР, 1953 (рукопись).
437. Х а ч к у р у з о в Г. А. Оптика и спектроскопия, 1959, 6, 463.
438. Х а ч к у р у з о в Г. А. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 51.
439. Х а ч к у р у з о в Г. А. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 96.
440. Х а ч к у р у з о в Г. А. Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 109.
441. Х а ч к у р у з о в Г. А. Колебательные постоянные молекул SH, SD, PH, PD. ГИПХ МХП СССР, 1959 (рукопись).
442. Х а ч к у р у з о в Г. А. Оптика и спектроскопия, 1960, 8, 40.
443. Х а ч к у р у з о в Г. А. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 51.
444. Х а ч к у р у з о в Г. А. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 66.
- 444а. Х а ч к у р у з о в Г. А. Оптика и спектроскопия, 1960, 9, 721.
445. Х а ч к у р у з о в Г. А., Б р о у н ш т е й н Б. И. Ж. физ. химии, 1956, 30, 2412.
446. Х а ч к у р у з о в Г. А., Б р о у н ш т е й н Б. И. Ж. физ. химии, 1957, 31, 770.
447. Х а ч к у р у з о в Г. А., К о к у ш к и н В. В. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 89.
448. Х а ч к у р у з о в Г. А., М и л е в с к а я И. С. Ж. физ. химии, 1960, 34, 2554.
449. Х а ч к у р у з о в Г. А., М и л е в с к а я И. С. Ж. физ. химии, 1961, 35, 142.
- 449а. Х в о с т е н к о В. И., Д у к е л ь с к и й В. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1959, 37, 651.
450. Х и т р о в В. А., Х и т р о в а Н. Н., Х м е л ь к о в В. Ф. Ж. общ. химии, 1953, 23, 1630.
451. Х л е б н и к о в а В. Н., М о р о з о в В. П. Укр. хим. ж., 1958, 24, 3.
452. Ц е н ц и п е р А. Б., Д а н и л о в а М. С., К а н и щ е в а А. С., Г о р б а н е в Н. И. Ж. неорган. химии, 1959, 4, 1952.
- 452а. Ц е п л я е в а А. В., П р и с е л к о в Ю. А., К а р е л и н В. В. Вестн. Моск. ун-та, серия химич. 1960, № 5, 36.
453. Ц и к л и с Д. С. Докл. АН СССР, 1953, 91, 889.
454. Ч е р н о б а е в Д. О. Ж. хим. пром., 1937, 14, 1235.
455. Ч е р н о б а е в Д. О., Ж и в о т о в с к и й А. Г. Теплоемкость газов, Киев, Изд. АН УССР, 1938.
456. Ч е р н о п л е к о в Н. А. Успехи химии, 1956, 25, 288.
457. Ч у л а н о в с к и й В. М. Изв. АН СССР, серия ест.-матем., 1935, 7, 1313.
458. Ч у л а н о в с к и й В. М. Изв. АН СССР, серия физ., 1940, 4, 62.
459. Ч у л а н о в с к и й В. М., С т е п а н о в Б. И. Phys. Z. Sowjet., 1936, 10, 292.
460. Ш а м б У., С е т т е р ф и л д Ч., В е н т о р с Р. Перекись водорода, М., ИЛ, 1958.
461. Ш е й н д л и н А. Е. Теплоэнергетика, 1954, № 1, 11.
462. Ш е й н д л и н А. Е., Ш п и л ь р а й н Э. Э., С ы ч е в В. В. Теплоэнергетика, 1958, № 7, 13.
463. Ш и ф р и н Ф. Ш. Докл. АН СССР, 1956, 106, 233.
464. Ш и ш о к и н В. П. Ж. общ. химии, 1954, 24, 745.
- 464а. Ш м и д т Н. Е., С о к о л о в В. А. Ж. неорган. химии, 1960, 5, 1641.
465. Ш п о л ь с к и й Э. В. Атомная физика, т. I и II. 3-е изд. М., Гостехиздат, 1950.
466. Щ у к а р е в С. А., С е м е н о в Г. А. Ж. неорган. химии, 1957, 2, 1217.
467. Экспериментальная ядерная физика. Под ред. Э. Сегре, т. I. М., ИЛ, 1955.
468. Ю д и н Б. Ф. Эмпирические и полуэмпирические методы расчета термодинамических свойств соединений. Л. ГИПХ, 1957 (рукопись).
469. Ю д и н Б. Ф. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 102.
470. Ю д и н Б. Ф. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 115.
471. Ю д и н Б. Ф., Х а ч к у р у з о в Г. А., Сб. трудов ГИПХ, 1959, вып. 42, 132.
472. Ю н г м а н В. С. Доклад на III конференции молодых специалистов ИГи АН СССР, 1954.
473. Ю н г м а н В. С. Оптика и спектроскопия, 1960, 8, 281.
474. Ю н г м а н В. С. Ж. физ. химии, 1961, 35, 319.
475. Ю н г м а н В. С. Дисс. Хим. фак-т МГУ, 1961.
476. Ю н г м а н В. С., Г у р в и ч Л. В., Р т и щ е в а Н. П. Сб. трудов ГИПХ (в печати).
477. Ю н г м а н В. С., Г у р в и ч Л. В., К в л и в и д з е В. А., П р о з о р о в с к и й Е. А., Р т и щ е в а Н. П. Ж. физ. химии, 1961, 35, 2182.
478. Ю н г м а н В. С., Г у р в и ч Л. В., К в л и в и д з е В. А., Р т и щ е в а Н. П. Сб. трудов ГИПХ, 1960, вып. 46, 15.
479. Ю н г м а н В. С., Г у р в и ч Л. В., П р о з о р о в с к и й Е. А., Р т и щ е в а Н. П. Ж. физ. химии (в печати).
- 479а. Ядерные реакторы. Т. 3. Материалы для ядерных реакторов. (Материалы Комиссии по атомной энергии США.) М., ИЛ, 1956, стр. 110.

480. Яковкин Г. А. Фреоны. Свойства и применение. Справочное руководство. Л. Госхимиздат, 1956.
481. Яковлева А. В. *Z. Phys.* 1931, **69**, 548.
482. Якубович А. Я., Смирнов К. М., Дубов С. С. *Хим. наука и пром.*, 1959, **4**, 551.
483. Ярославский Н. Г. *Труды ГОИ*, 1959, **27** (вып. 155), 19.
484. Ярославский Н. Г., Станевич А. Е. *Оптика и спектроскопия*, 1958, **5**, 384.
485. Ярославский Н. Г., Станевич А. Е. *Оптика и спектроскопия*, 1959, **6**, 799.
486. Abrahams S. C., Collin R. L., Lipscomb W. N. *Acta crystallogr.*, 1951, **4**, 15.
487. Ackermann R. J., Thorn R. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4169.
488. Ackermann R. J., Thorn R. J. XVI-th International Congress of Pure and Applied Chemistry. Paris, 1957.
489. Adel A., Barker E. F. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 277.
490. Adel A., Dennison D. M. *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 716.
491. Adel A., Dennison D. M. *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 379.
492. Adenstedt H. K. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, **44**, 949.
493. Afaf M. *Proc. Phys. Soc., A*, 1950, **63**, 1156.
494. Aihara A. *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.)*, 1949, **70**, 384.
495. Akerlind L. *Arkiv fys.*, 1957, **11**, 395.
496. Albright L. F., Galegar W. C., Innes K. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6017.
497. Alcock N. L., Hurst D. G. *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1100.
498. Allen G., Bernstein H. J. *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 1044.
499. Allen H. C., Blaine L. R., Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 35.
500. Allen H. C., Blaine L. R., Plyler E. K. *J. Res. NBS*, 1956, **56**, 279.
501. Allen H. C., Blaine L. R., Plyler E. K. *Spectrochim. acta*, 1957, **9**, 126.
502. Allen H. C., Cross P. C. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 140.
503. Allen H. C., Cross P. C. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1709.
504. Allen H. C., Cross P. C., King G. W. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1412.
505. Allen H. C., Cross P. C., Wilson M. K. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 691.
506. Allen H. C., Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1104.
507. Allen H. C., Plyler E. K. *J. Res. NBS*, 1954, **52**, 205.
508. Allen H. C., Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1132.
509. Allen H. C., Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 972.
510. Allen H. C., Plyler E. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2673.
511. Allen H. C., Plyler E. K. *J. Res. NBS*, 1959, **63**, 145.
512. Allen H. C., Plyler E. K., Blaine L. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4843.
513. Allen H. C., Plyler E. K., Blaine L. R. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 400.
514. Allen H. C., Tidwell E. D., Plyler E. K. *J. Amer. Chem. Soc.* 1956, **78**, 3034.
515. Allen H. C., Tidwell E. D., Plyler E. K. *J. Res. NBS*, 1956, **57**, 213.
516. Allen H. C., Tidwell E. D., Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 302.
517. Allen P. W., Sutton L. E. *Acta crystallogr.*, 1950, **3**, 46.
518. Almenningen A., Bastiansen O. *Acta chem. scand.*, 1955, **9**, 815.
519. Almkvist G., Lagerqvist A. *Arkiv fys.*, 1949, **1**, 477.
520. Almkvist G., Lagerqvist A. *Nature*, 1949, **164**, 665.
521. Almkvist G., Lagerqvist A. *Arkiv fys.*, 1950, **2**, 233.
522. Almkvist G., Lagerqvist A. *Nature*, 1952, **170**, 885.
523. Almy G. M., Horsfall R. B. *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 491.
524. Almy G. M., Irwin G. R. *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 72.
525. Alterthum H., Fehse W., Pirani M. *Z. Elektrochem.*, 1925, **31**, 313.
526. Altman R. L. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1035.
527. Altman R. L. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 615.
528. Altshuller A. P. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1947.
529. Altshuller A. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6187.
530. Altshuller A. P. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 251.
531. Altshuller A. P. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1254.
532. Amagat E. H. *C. r. Acad. sci.*, 1891, **113**, 446.
533. Amagat E. H. *C. r. Acad. sci.*, 1892, **114**, 1093.
534. Amat G., Barchewitz P., Grenier-Besson M. L. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 563.
535. Amat G., Barchewitz P., Grenier-Besson M. L. *J. phys. et radium*, 1955, **16**, 16.
536. Amat G., Goldsmith M. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1171.

537. Amat G., Grenier-Besson M. L. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 591.
538. Ambrose D. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 772.
539. Amdur J., Glick C. F., Pearlman H. *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.*, 1948, **76**, 101.
540. Amdur J., Harkness A. L. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 664.
541. Amdur J., Mason E. A. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 670.
542. Amdur J., Mason E. A. *Phys. of Fluids*, 1958, **1**, 370.
543. Amdur J., Mason E. A., Jordan J. E. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 527.
544. Amdur J., Ross J. *Combustion and Flame*, 1958, **2**, 412.
- 544a. Ananthakrishnan R., *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1937, **5**, 200.
545. Ananthakrishnan R. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1937, **5**, 258.
546. Andersen F. A., Bak B., Brodersen S. B. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 989.
547. Andersen H. C., Kistiakowsky G. B. *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 6.
548. Andersen H. C., Kistiakowsky G. B., Artsdalen E. R. *J. Chem. Phys.* 1942, **10**, 305.
549. Anderson C. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2301.
550. Anderson C. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 429.
551. Anderson C. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 568.
552. Anderson R. E. *Dissert. Abstr.*, 1958, **19**, 50.
553. Anderson R., Schnirlein J. G., Toole R. C., O'Brien T. D. *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 473.
554. Anderson T. F., Lassetre E., Yost D. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 703.
555. Anderson T. F., Yost D. M. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 529.
556. Andrews E. B., Barrow R. F., *Nature*, 1950, **165**, 890.
557. Andrews E. B., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc. A*, 1951, **64**, 481.
558. Andrews T. *Ann. Physik*, 1848, **75**, 335.
559. Andrychuk D. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 233.
560. Andrychuk D. *Canad. J. Phys.*, 1951, **29**, 151.
- 560a. Anet F. A., Bader R. F. W., Vander Auwera A. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3217.
561. Anno T., Sado A. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1759.
562. Appleby M. P., Reid R. D. *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 2129.
563. Appleyard E. T. S. *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 254.
564. Arakawa E. T., Nielsen A. H. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1958, **2**, 413.
565. Arendale W. F., Fletcher W. H. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1898.
566. Arends C. B. *Dissert. Abstr.*, 1956, **16**, 461.
567. Armstrong G. T., Jessup R. S. *Bull. Chem. Thermod.*, 1956, No. 2, 7.
- 567a. Armstrong G. T., Marantz S., Coyle C. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3798.
- 567b. Armstrong G. T., Jessup R. S. *J. Res. NBS*, 1960, **64**, 49.
568. Arnett R. L., Crawford B. L. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 118.
569. Arnold C. W., Kobe K. A. *Chem. Engng. Progr.*, 1952, **48**, 293.
570. Arnold R. D., Hoge H. J. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1295.
571. Artsdalen E. R. *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 653.
572. Artsdalen E. R., Anderson K. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 579.
573. Ashley M. F. *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 919.
574. Astoin N., Granier J. C. *r. Acad. sci.*, 1955, **241**, 1736.
575. Astoin N., Granier J., Cordier M. *J. phys. et radium*, 1958, **19**, 507.
576. Aston J. G., Rock E. J., Isserow S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2484.
577. Asundi R. K. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **124**, 227.
578. Asundi R. K. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1940, **12**, 491.
579. Asundi R. K., Karim S. M. *Current Sci.*, 1937, **5**, 474.
580. Asundi R. K., Karim S. M. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1937, **6**, 328.
581. Asundi R. K., Karim M., Samuel R. *Proc. Phys. Soc. A*, 1938, **50**, 581.
582. Asundi R. K., Samuel R. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1936, **3**, 346.
583. Asundi R. K., Venkateswarlu P. *Indian J. Phys.*, 1947, **21**, 76.
584. Asundi R. K., Venkateswarlu P. *Indian J. Phys.*, 1947, **21**, 101.
585. Attack D., Schneider W. G. *J. Phys. and Colloid Chem.*, 1951, **55**, 532.
586. Atkinson B. *J. Chem. Soc.*, 1952, 2684.
587. Atkinson R. H., Heycock C. T., Pope W. J. *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 1410.
588. Atoji M., Wheatley P. J., Lipscomb W. N. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 196.

589. Audrieth L. F., Nespital W., Ulich H. J. Amer. Chem., Soc., 1933, **55**, 673.
590. Awbery J. H., Griffiths E. Proc. Phys. Soc., 1926, **38**, 378.
591. Awbery J. H., Griffiths E. Proc. Roy. Soc. A, 1933, **141**, 1.
592. Aynsley E. E., Dodd R. E., Little R. J. Chem. Soc., 1959, 265.
593. Babcock H. D., Herzberg L. Astrophys. J., 1948, **108**, 167.
594. Bacher R. F., Goudsmith S. Atomic Energy States, New-York, London, 1932.
595. Bacher W., Wagner J. Z. phys. Chem. B, 1939, **43**, 191.
596. Badger R. M. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 128.
597. Badger R. M. Phys. Rev., 1934, **45**, 648.
598. Badger R. M. Phys. Rev., 1934, **46**, 1025.
599. Badger R. M. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 710.
600. Badger R. M., Binder J. L. Phys. Rev., 1931, **38**, 1442.
601. Badger R. M., Blair C. M. Phys. Rev., 1935, **47**, 881.
602. Badger R. M., Bonner L. G. Phys. Rev., 1933, **43**, 305.
603. Badger R. M., Wilson M. K. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 998.
604. Badger R. M., Zumwalt L. R. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 711.
605. Badgley G. R., Livingston R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 261.
606. Baer P., Miescher E. Nature, 1952, **169**, 581.
- 606a. Baer P., Miescher E. Helv. Phys. Acta, 1951, **24**, 331.
607. Baer P., Miescher E. Helv. phys. acta, 1953, **26**, 91.
- 607a. Bahadur J., Madan M. P. Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1960, **A 25**, 65.
608. Bailey C. R., Carson S. C. J. Chem. Phys., 1937, **7**, 859.
609. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Proc. Roy. Soc. A, 1931, **132**, 236.
610. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Proc. Roy. Soc. A, 1932, **135**, 375.
611. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Proc. Roy. Soc. A, 1932, **137**, 622.
612. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Nature, 1933, **131**, 239.
613. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Nature, 1933, **131**, 910.
614. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Proc. Roy. Soc. A, 1933, **140**, 605.
615. Bailey C. R., Cassie A. B. D. Proc. Roy. Soc. A, 1933, **142**, 129.
616. Bailey C. R., Gordon R. R. Trans. Faraday Soc., 1938, **34**, 1133.
617. Bailey C. R., Hale J. B. Philos. Mag. 1938, **25**, 98.
618. Bailey C. R., Hale J. B., Thompson J. W. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 274.
619. Bailey C. R., Hale J. B., Thompson J. W. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 275.
620. Bailey C. R., Hale J. B., Thompson J. W. Proc. Roy. Soc. A, 1937, **161**, 107.
621. Bailey C. R., Hale J. B., Thompson J. W. Proc. Roy. Soc. A, 1938, **167**, 555.
622. Bailey C. R., Thompson J. W., Hale J. B. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 625.
623. Bailey T. L. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 792.
624. Bain O., Giguere P. A. Canad. J. Chem., 1955, **33**, 527.
625. Bak B., Christensen D., Spectrochim. acta, 1958, **12**, 355.
626. Bak B., Christensen D., Hansen-Nygaard L., Rastrup-Andersen J. Spectrochim. acta, 1958, **13**, 120.
627. Balarew D. Z. anorg. und allgem. Chem., 1918, **102**, 34.
628. Ball G. N. Z. Phys., 1930, **66**, 257.
629. Ballik E. A., Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 1418.
630. Ballik E. A., Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1128.
- 630a. Ballik E. A., Ramsay D. A. Spectrochim. acta, 1959, 752.
631. Bär R. Helv. phys. acta, 1931, **4**, 130.
632. Barca-Galateanu D. Z. Phys. 1941, **117**, 589.
633. Barcelo-Mutatuno J. R., Otero C. An. Real soc. esp. fis. y quim. Ser. B., 1955, **51**, 223.
634. Barchewitz P., Grenier-Besson M. L., Amat G. C. r. Acad. sci., 1953, **237**, 1322.
635. Barchewitz P., Parodi M. J. phys. et radium, 1939, **10**, 143.
636. Barker E. F. Phys. Rev., 1939, **55**, 657.
637. Barker E. F. Revs. Mod. Phys., 1942, **14**, 198.
638. Barker E. F., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 367.
639. Barker E. F., Sleanor W. W. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 660.
- 639a. Barrett C. S. Acta crystallogr., 1956, **9**, 671.
640. Barron T. H. K., Berg W. T., Morrison J. A. Proc. Roy. Soc. A, 1959, **250**, 70.
641. Barrow G. M. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 987.
642. Barrow R. F. Proc. Phys. Soc. A, 1944, **56**, 204.

643. Barrow R. F. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 573.
644. Barrow R. F. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1775.
645. Barrow R. F. *Arkiv fys.*, 1956, **11**, 281.
646. Barrow R. F. *Mem. Soc. roy. sci. Liège*, 1957, **18**, 450.
- 646a. Barrow R. F. *Trans. Faraday Soc.* 1960, **56**, 952.
647. Barrow R. F., Butler D., Johns J. W. G., Powell J. L. *Proc. Phys. Soc. A*, 1959, **73**, 317.
648. Barrow R. F., Caunt A. D. *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **219**, 120.
649. Barrow R. F., Caunt A. D., Downie A. R., Herman R., Huldt E., McKellar A., Miescher E., Rosen B., Wieland R. Constantes sélectionnées données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques. Paris, 1951.
650. Barrow R. F., Crawford D. V. *Proc. Phys. Soc. A*, 1945, **57**, 12.
- 650a. Barrow R. F., Deutsch J. L. *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 122.
- 650b. Barrow R. F., Dixon R. N., Lagerqvist A., Wright C. V. *Arkiv fys.*, 1961, **19**, 543.
651. Barrow R. F., Dodsworth P. G., Zeeman P. B. *Proc. Phys. Soc. A*, 1957, **70**, 34.
652. Barrow R. F., Downie A. R. *Proc. Phys. Soc. A*, 1956, **69**, 178.
653. Barrow R. F., Downie A. R., Laird R. K. *Proc. Phys. Soc. A*, 1952, **65**, 70.
654. Barrow R. F., Drummond G., Walker S. *Proc. Phys. Soc. A*, 1954, **67**, 186.
655. Barrow R. F., Drummond G., Zeeman P. B. *Proc. Phys. Soc. A*, 1954, **67**, 365.
656. Barrow R. F., Glaser D. V., Zeeman P. B. *Proc. Phys. Soc. A*, 1955, **68**, 962.
657. Barrow R. F., Johns J. W. C., Smith F. J. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 913.
658. Barrow R. F., Miescher E. *Proc. Phys. Soc. A*, 1957, **70**, 219.
659. Barrow R. F., Premaswarup D., Winternitz J., Zeeman P. B. *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **71**, 61.
660. Barrow R. F., Rowlinson H. C. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 499.
661. Barrow R. F., Rowlinson H. C. *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, **224**, 134.
662. Barrow R. F., Rowlinson H. C., *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, **224**, 374.
- 662a. Barrow R. F., Travis N., Wright C. V. *Nature*, 1960, **187**, 141.
663. Bartell L. S., Bonham R. A. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1414.
664. Bartell L. S., Bonham R. A. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 400.
665. Bartell L. S., Brockway L. O. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1860.
666. Bartell L. S., Brockway L. O., Schwendeman R. H. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1854.
- 666a. Bartell L. S., Kuchitsu K., de Neni R. J. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1254.
667. Bartholome E., Clusius K. *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 529.
668. Bartholome E., Clusius K. *Naturwissenschaften*, 1934, **22**, 420.
669. Bartlett E. P., Hetherington H. C., Kvalnes H. M., Tremearne T. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1374.
- 669a. Barton J. L., Bloom H. *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1413.
670. Barton J. L., Bloom H. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1070.
671. Barton J. L., Bloom H. *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1785.
672. Bartunek P. F., Barker E. F. *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 516.
673. Bärwald H., Herzberg G., Herzberg L. *Ann. Physik*, 1934, **20**, 569.
674. Basset J. *J. phys. et radium*, 1939, **10**, 217.
675. Bastiansen O. *Tidsskr. kjemi bergves og metallurgi*, 1946, **6**, 2.
676. Batdorf R. L., Smits F. M. *J. Appl. Phys.*, 1959, **10**, 259.
677. Bates A. G., Smith D. J. *Mass. Inst. Technol.*, Rept. K-729, 1951; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 6804f.
678. Bates J. R. *Z. phys. Chem., Bodenst. Festband*, 1931, 329.
679. Bates J. R., Halford J. O., Anderson L. C. *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 531.
680. Batuecas T. G. M. *An. Real soc. esp. fís. y quim.*, Ser. B., 1922, **20**, 441.
681. Batuecas T. G. M. *J. chim. phys. et phys. chim. biol.*, 1925, **22**, 101.
682. Batuecas T. G. M. *J. chim. phys. et phys. chim., biol.*, 1931, **28**, 572.
683. Batuecas T. G. M. *An. Real soc. esp. fís. y quim.*, Ser. B., 1953, **49**, 405.
684. Batuecas T., Casado F. L. *An. Real Soc. esp. fís. y quim.*, Ser. B. 1952, **48**, 295.
- 684a. Bauer S. H., Ino T., Porter R. F. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 685.
685. Bauer T. W., Johnston H. L., Kerr E. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5174.
686. Baughan E. C. *Quart. Rev.*, 1953, **7**, 103.
687. Baumann G. *Dissertation. Stuttgart*, 1956.

688. Baumann G. Z. phys. Chem. BDR, 1958, **14**, 113.
689. Baumann G. Z. phys. Chem. BDR, 1958, **14**, 173.
690. Baumann W., Mecker R. Z. Phys., 1933, **81**, 445.
691. Baur E., Brunner R. Helv. chem. acta, 1934, **17**, 958.
692. Baur E., Brunner R. Helv. chem. acta, 1934, **17**, 962.
693. Bawn C. E. H., Dunning W. J. Trans. Faraday Soc., 1939, **35**, 185.
694. Baxter G., Grose P. J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 1061.
695. Baxter G., Hickey C., Holmes W. J. Amer. Chem. Soc., 1907, **29**, 127.
696. Bayes K. D., Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 949.
- 696a. Bayes K. D., Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 992.
697. Bayliss W. S., Sullivan J. V. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1615.
698. Beach V., Stevenson D. P. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 25.
699. Beard C. J., Bianco D. R. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1488.
700. Bearden J. A., Thomsen J. S. A Survey of Atomic Constants. Baltimore, 1955.
701. Bearden J. A., Thomsen J. S. Supplemento al vol. 5, ser. X, del Nuovo Cimento, 1957, 267.
702. Beattie J. A., Blaisdell B. E., Kaminsky J. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1937, **71**, 375.
703. Beattie J. A., Bridgeman O. C. Z. Phys., 1930, **62**, 95.
704. Beattie J. A., Brierley J. S., Barriault R. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1613.
705. Beattie J. A., Brierley J. S., Barriault R. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1615.
706. Beattie J. A., Lawrence C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 6.
707. Beattie J. A., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 473.
708. Beckel C. L. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 923.
709. Becker E. D., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 224.
710. Becker E. D., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 226.
711. Becker E. D., Pimentel G. C., Thiel M. V. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 145.
712. Becker G. E., Autler S. H. Phys. Rev., 1946, **70**, 300.
713. Becker G., Roth W. A. Z. Elektrochem., 1934, **40**, 836.
714. Beckett C. W., Haar L. Proceedings of the Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. London, 1958.
715. Beer B. S. Z. Phys., 1937, **107**, 7.
716. Beers Y., Weisbaum S. Phys. Rev. 1953, **91**, 1014.
717. Beeson C. M., Yost D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1432.
- 717a. Beeson E. L., Weatherley T. L., Williams Q. Bull. Amer. Phys. Soc., 1960, **5**, 228.
718. Bell E. E., Hansler R. L., Oetjen R. A. Phys. Rev., 1952, **88**, 174.
719. Bell E. E., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1382.
720. Bender P., Wood J. M. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1316.
721. Benedict W. S. Phys. Rev., 1948, **74**, 1246.
722. Benedict W. S., Bass A. M., Plyler E. K. J. Res. NBS, 1954, **52**, 161.
723. Benedict W. S., Bullock B. W., Silverman S., Grosse A. V. J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, 1106.
724. Benedict W. S., Claassen H. H., Shaw J. H. J. Res. NBS, 1952, **49**, 91.
725. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1301.
726. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1302.
727. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1139.
728. Benedict W. S., Herman R. C., Moore G. E., Silverman S. Canad. J. Phys., 1956, **34**, 850.
729. Benedict W. S., Herman R. C., Silverman S. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1325.
730. Benedict W. S., Plyler E. K. J. Res. NBS, 1951, **46**, 246.
731. Benedict W. S., Plyler E. K. Energy Transfer in Hot Gases. NBS, Circ. 523. Washington, 1954, 57.
732. Benedict W. S., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 904.
733. Benedict W. S., Plyler E. K. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 315.
734. Benedict W. S., Plyler E. K. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 1235.
735. Benedict W. S., Plyler E. K. Spectrochim. acta, 1957, **10**, 223.
736. Benedict W. S., Plyler E. K., Humphreys C. J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1951, **26**, 50.
737. Benedict W. S., Plyler E. K., Humphreys C. J. Phys. Rev., 1951, **82**, 337.
738. Benedict W. S., Plyler E. K., Humphreys C. J. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 398.
739. Benedict W. S., Plyler E. K., Tidwell E. D. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 829.

740. Benedict W. S., Plyler E. K., Tidwell E. D. J. Res. NBS, 1958, **61**, 123.
- 740a. Benedict W. S., Plyler E. K., Tidwell E. D. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 32.
741. Bengtsson E. Nature, 1929, **123**, 529.
742. Bengtsson-Knave E. Arkiv mat. astr. fys. A, 1928, **20**, N. 28.
743. Bennett W. H., Meyer C. F. Phys. Rev., 1928, **32**, 888.
744. Benning A. F., McHarness R. C. Industr. and Engng. Chem., 1939, **31**, 912.
745. Benning A. F., McHarness R. C. Industr. and Engng. Chem., 1940, **32**, 698.
746. Benning A. F., McHarness R. C. Industr. and Engng. Chem., 1940, **32**, 814.
747. Benning A. F., McHarness R. C. Industr. and Engng. Chem., 1940, **32**, 980.
748. Benoist S. C. r. Acad. sci., 1954, **238**, 883.
749. Benoist S. Ann. phys., 1955, **10**, 363.
750. Benson G. G., van der Hoff B. M. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 469.
- 750a. Benson S. W. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 306.
751. Benton A., Inatomi T. H. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1946.
752. Bere W. G., Renich W. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. New York, 1959, p. 236.
753. Berg W. T., Morrison J. A. Proc. Roy. Soc. A, 1957, **242**, 467.
754. Bergenlid U., Hill R. W., Webb F. J., Wilks J. Philos. Mag., 1954, **45**, 851.
755. Bergman Phys. Z., 1931, **32**, 425.
- 755a. Berkowitz J. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 1386.
756. Berkowitz J. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 858.
- 756a. Berkowitz J. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 1519.
757. Berkowitz J., Chupka W. A. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 653.
758. Berkowitz J., Chupka W. A., Blue G. D., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1959, **63**, 644.
- 758a. Berkowitz J., Meschi D. J., Chupka W. A. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 533.
- 758b. Berman R., Poulter J. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1906.
- 758B. Bernal J. D., Megaw H. D. Proc. Roy. Soc., A, 1935, **151**, 384.
759. Bernstein H. J. Canad. J. Res. B, 1950, **28**, 132.
760. Bernstein H. J. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 478.
761. Bernstein H. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 263.
- 761a. Bernstein H. J., Herzberg G. J. Chem. Phys., 1947, **15**, 77.
762. Bernstein H. J., Herzberg G. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 30.
763. Bernstein H. J., Powling J. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 685.
764. Bernstein H. J., Powling J. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1018.
765. Bernstein H. J., Pullin A. D. E. Canad. J. Chem., 1952, **30**, 963.
766. Bernstein H. J., Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 556.
767. Bernstein R. B., Cleveland F. F., Voelz F. L. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 193.
768. Bernstein R. B., Gordus A. A., Cleveland F. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1979.
769. Bernstein R. B., Zietlow J. P., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1778.
770. Bernstein R. R., Matlay M. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1612.
771. Berry R. S. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 286.
772. Berry R. S., Klemperer W. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 724.
773. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1875, **6**, 178.
774. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1875, **6**, 209.
775. Berthelot M. C. r. Acad. sci., 1876, **82**, 1281.
776. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1877, **10**, 162.
777. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1878, **13**, 5.
778. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1878, **15**, 158.
779. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1878, **15**, 215.
780. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1879, **17**, 129.
781. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1880, **20**, 255.
782. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1880, **21**, 194.
783. Berthelot M. C. r. Acad. sci., 1880, **90**, 331.
784. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1881, **23**, 176.
785. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1881, **23**, 209.
786. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1881, **23**, 118.
787. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1881, **23**, 252.
788. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1885, **6**, 358.
789. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1893, **28**, 126.

790. Berthelot M. Thermochem. Messungen. Leipzig, 1893.
791. Berthelot M. Thermochemie. Paris, 1897.
792. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1900, **21**, 296.
793. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1901, **22**, 479.
794. Berthelot M., Louguinine W. Ann. chim. phys., 1875, **6**, 289.
795. Berthelot M., Matignon C. Ann. chim. phys., 1880, **20**, 253.
796. Berthelot M., Matignon C. Ann. chim. phys., 1893, **30**, 547.
797. Berthelot M., Moissan H. Ann. chim. phys., 1891, **23**, 570.
798. Berthelot M., Ogier L. Ann. chim. phys., 1881, **23**, 225.
799. Berthoud A. Helv. chim. acta, 1922, **5**, 513.
800. Bertin H. J. Dissert. Abstr., 1957, **17**, 2432.
- 800a. Bethell D. E., Sheppard N. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 9.
801. Beutler H. Z. phys. Chem. B, 1934, **27**, 289.
802. Beutler H. Z. phys. Chem. B, 1934, **27**, 287.
803. Beutler H. Z. phys. Chem. B., 1935, **29**, 315.
804. Beutler H., Levi H. Z. phys. Chem. B, 1934, **24**, 263.
805. Bhaduri B. W., Fowler A. Proc. Roy. Soc. A, 1934, **155**, 321.
806. Bhagavantam S. Indian J. Phys., 1930, **5**, 35.
807. Bhagavantam S. Indian J. Phys., 1930, **5**, 59.
808. Bhagavantam S. Indian J. Phys. 1930, **5**, 63.
809. Bhagavantam S. Indian J. Phys., 1930, **5**, 73.
810. Bhagavantam S. Nature, 1936, **138**, 1096.
811. Bhagavantam S., Venkatarayndu T. Proc. Indian Acad. Sci. A, 1938, **8**, 119.
812. Bichowsky F. R., Copeland L. C. J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 1315.
813. Bichowsky F. R., Rossini F. D. The Thermochemistry of the Chemical Substances. New York, 1936.
814. Bigeleisen J. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 481.
815. Biltz W., Hohorst G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1922, **121**, 1.
816. Birch F. Phys. Rev., 1932, **41**, 641.
817. Bird G. R. Phys. Rev., 1955, **98**, 1160.
818. Bird G. R. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 1040.
819. Bird G. R., Danti A., Lord R. C. Spectrochim. acta, 1958, **12**, 247.
820. Bird G. R., Mockler R. C. Phys. Rev., 1953, **91**, 222.
821. Bird R. B., Spotz E. L. University Wisconsin Nord. 9938 Task Wis -1-C, CM-599 (May 10, 1950).
822. Bird R. B., Spotz E. L., Hirschfelder J. O. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1395.
823. Birdsall C. M., Jenkins A. C., Di Paolo F. S. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 441.
824. Birge R. T. Phys. Rev., 1926, **28**, 1157.
825. Birge R. T. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1928, **14**, 12.
826. Birge R. T. Phys. Rev., 1930, **35**, 133.
827. Birge R. T. Revs. Mod. Phys., 1941, **13**, 233.
828. Birge R. T., Jeppesen C. R. Nature, 1930, **125**, 463.
829. Birge R. T., Shea J. D. A Rapid Method for Calculating the Least Squares Solution of a Polynomial of Any Degree. University of California. Publications in Mathematics, 1927, **2**, 67.
830. Birge R. T., Sponer H. Phys. Rev., 1926, **28**, 259.
831. Biskamp H. Z. Phys., 1933, **86**, 33.
832. Bjerrum N. Z. phys. Chem., 1912, **87**, 36.
- 832a. Black G., Porter G. Spectrochim. acta, 1960, **16**, 1442.
833. Blackburn C. M. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1925, **11**, 28.
834. Blackburn C. M. Phys. Rev., 1925, **25**, 888.
- 834a. Blackman M. Proc. Roy. Soc., 1935, **148**, 365, 384.
- 834b. Blackwell D. E., Ingham M. F., Rundle H. N. Astrophys. J., 1960, **131**, 15.
835. Blagg J. C. L., Murphy G. M. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 631.
836. Blaine L. R., Plyler E. K., Tidwell E. D. J. Res. NBS, 1955, **55**, 183.
837. Blake R. C., Iredale T. Nature, 1946, **157**, 229.
838. Blair C. M., Yost D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 4489.
- 838a. Blanc M. Ann. phys., 1960, **5**, 615.
839. Blanchard L. P., Le Goff P. Canad. J. Chem., 1957, **35**, 89.
840. Blau H. H. Dissert. Abstr., 1956, **16**, 551.
841. Blau H. H., Nielsen H. H. J. Molecul. Spectrosc., 1957, **1**, 124.
842. Blevett J. P., Liebhaufsky H. A., Hennelly E. F. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 478.
843. Bloch L., Bloch E., Herreng P. C. r. Acad. sci., 1936, **203**, 782.
844. Bloomenthal S. Phys. Rev., 1930, **35**, 34.
845. Bloomer O. T., Rao K. N. Illinois Inst. Technol. Research Bulletin, 1952, **18**, 3
- 845a. Bockhoff F. J., Petrella R. V., Pace E. L. Nucl. Sci. Abstrs., 1960, **14**, 15.

846. Bodareu E. Atti Accad. naz. Lincei, Mem. Cl. sci. fis., mat. e natur. Sez. I., 1914, **23**, 491.
847. Bodenstein M. Z. phys. Chem., 1899, **29**, 295.
848. Bodenstein M., Duant G. Z. phys. Chem., 1908, **61**, 437.
849. Bodenstein M., Günther P., Hoffmeister F. Angew. Chemie, 1926, **39**, 875.
850. Bodenstein M., Jockusch H., Sing-Hou Chong. Z. anorg. und allgem. Chem., 1937, **231**, 24.
851. Bodenstein M., Jung G. Z. phys. Chem., 1926, **121**, 127.
852. Bodenstein M., Katayama M. Z. phys. Chem., 1909, **69**, 26.
853. Bodenstein M., Plaut H. Z. phys. Chem., 1924, **110**, 399.
854. Bodenstein M., Pohl W. Z. Elektrochem., 1905, **11**, 373.
855. Bodenstein M., Schenck P. W. Z. phys. Chem. B, 1933, **20**, 420.
856. Bodenstein M., Schmidt A. Z. phys. Chem., 1926, **123**, 28.
857. Boersch H. Monatsh. Chem., 1935, **65**, 311.
858. Bogros A. Ann. phys., 1932, **17**, 199.
859. Bohm C. R., Freeman N. K. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 719.
860. Bond P. A., Williams D. A. J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 34.
861. Bonhöffer K. F., Reichardt H. Z. phys. Chem. A, 1928, **139**, 75.
862. Bonino G. B. Gazz. chim. ital., 1925, **55**, 335.
863. Bonner L. G. Phys. Rev., 1934, **46**, 458.
864. Bonner L. G. J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 34.
865. Booth H., Bowen E. J. J. Chem. Soc., 1925, 342.
866. Booth H. S., Bozarth A. R. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3890.
867. Booth H. S., Bozarth A. R. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2927.
868. Booth H. S., Carter J. M. J. Phys. Chem., 1932, **36**, 1359.
869. Booth H. S., Swinehart C. F. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 1337.
- 869a. Born M., Karman T. Phys. Z., 1912, **13**, 297.
870. Born M., Karman T. Phys. Z., 1913, **15**, 65.
871. Bottomley G. A. Proc. Roy. Soc. A, 1950, **200**, 201.
872. Bottomley G. A. J. Chem. Soc., 1958, 3794.
873. Bottomley G. A., Reeves C. G., Seiflow G. H. F. J. Appl. Chem., 1959, **9**, 517.
874. Bottomley G. A., Remington T. A. J. Chem. Soc., 1958, 3800.
875. Bovey L. F. H. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 830.
876. Bowen H. J. M. Nature, 1953, **172**, 171.
877. Bowen H. J. M. Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, 444.
878. Bowen T. J. Thesis, Oxford, 1946.
879. Boyd D. R. J., Thompson H. W. Spectrochim. acta, 1952, **5**, 308.
880. Boyd D. R. J., Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 1281.
881. Boyd D. R. J., Thompson H. W., Williams R. L. Proc. Roy. Soc. A, 1952, **213**, 42.
882. Bozman W. R., Corliss C. H., Meggers W. F., Trees R. E. J. Res. NBS, 1953, **50**, 131.
883. Bozoky L. Z. Phys., 1937, **104**, 275.
884. Bozoky L., Schmid R. Phys. Rev., 1935, **48**, 465.
885. Brackett T. E. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1103.
886. Bradley C. A. Phys. Rev., 1932, **40**, 908.
887. Bradley R. S. Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, 1182.
888. Bradley R. S., Volans P. Proc. Roy. Soc. A, 1953, **217**, 508.
889. Bradly J. C., Haar L., Friedman A. S. J. Res. NBS, 1956, **56**, 197.
890. Bradt P., Mohler F. L., Dibeler V. H. J. Res. NBS, 1956, **57**, 223.
891. Brady G. W. J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1119.
892. Bragg J. K., Madison T. C., Sharbraugh A. H. Phys. Rev., 1950, **77**, 148.
893. Bragg J. K., Madison T. C., Sharbraugh A. H. Phys. Rev., 1950, **77**, 571.
894. Bragg J. K., Sharbraugh A. H. Phys. Rev., 1949, **75**, 1774.
895. Brand J. C. D. Trans. Faraday Soc., 1950, **46**, 805.
896. Brand J. C. D. Chemistry and Industry, 1955, 167.
897. Brand J. C. D. J. Chem. Soc., 1956, 858.
898. Brand J. C. D., Reed R. J. J. Chem. Soc., 1957, 2386.
899. Brand P. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 377.
900. Branscomb L. M. Nature, 1958, **182**, 248.
901. Branscomb L. M., Burch D. S., Smith S. J., Geltman S. Phys. Rev., 1958, **111**, 504.
902. Branscomb L. M., Smith S. J. Phys. Rev., 1955, **98**, 1127.
903. Branson H., Smith C. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1047.
904. Branson H., Smith C. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 4138.
905. Brauer G., Victor E. Z. Elektrochem., 1935, **41**, 508.

906. Braune H., Engelbrecht G. Z. phys. Chem. B, 1932, **19**, 303.
907. Braune H., Knoke S. Z. phys. Chem. B, 1933, **21**, 297.
908. Braune H., Möller O. Z. Naturforsch. a, 1954, **9**, 210.
909. Braune H., Peter S., Neveling V. Z. Naturforsch. a, 1951, **6**, 32.
910. Braune H., Pinnow P. Z. phys. Chem. B, 1937, **35**, 239.
911. Braune H., Strassman. Z. phys. Chem. A, 1929, **143**, 225.
912. Braunstein R., Trischka J. W. Phys. Rev., 1955, **98**, 1092.
913. Bray W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 82.
914. Breidig G., Teichmann L. Z. Elektrochem., 1925, **31**, 449.
915. Brewer L. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1165.
916. Brewer L. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 758.
917. Brewer L. Chemical Revs., 1953, **52**, 1.
918. Brewer L. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1143.
- 918a. Brewer L., Brackett E. Chemical Revs., 1961, **61**, 425.
919. Brewer L., Drowart J. U. S. Atomic Energy Comm., UCRL-8686, 1959 (Chem. Abstr., 1960, 1003a).
920. Brewer L., Edwards R. K. J. Phys. Chem., 1954, **58**, 351.
921. Brewer L., Gilles P. W., Jenkins F. A. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 797.
922. Brewer L., Greene F. T. J. Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, 286.
923. Brewer L., Kane J. S. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 105.
924. Brewer L., Mastick D. F. Report UCRL-572, Nov., 1949.
925. Brewer L., Mastick D. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 834.
926. Brewer L., Mastick D. F. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2045.
927. Brewer L., Margrave J. L. U. S. Atomic Energy Comm., UCRL-1864, 1952 (Chem. Abstr., 1953, 11855i).
928. Brewer L., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 421.
929. Brewer L., Porter R. F. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1867.
930. Brewer L., Searcy A. W. J. Chem. Educ., 1949, **26**, 548.
931. Brewer L., Searcy A. W. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5308.
932. Brewer L., Searcy A. W. Annual Rev. Phys. Chem., 1956, **7**, 259 (см. пер. «Успехи химии», 1958, **27**, 966).
933. Brewer L., Templeton L., Jenkins F. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1462.
934. Bridgman P. W. Phys. Rev., 1914, **3**, 126.
935. Bridgman P. W. J. Amer. Chem. Soc., 1914, **36**, 1344.
936. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1924, **59**, 173.
937. Bridgman P. W. Phys. Rev., 1934, **45**, 844.
938. Bridgman P. W. Phys. Rev., 1934, **45**, 930.
939. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1935, **70**, 1.
940. Briegleb G. Z. phys. Chem. B, 1941, **51**, 9.
941. Briegleb G. Naturwissenschaften, 1941, **29**, 420.
942. Briegleb G. Naturwissenschaften, 1941, **29**, 644.
943. Briegleb G. Naturwissenschaften, 1941, **29**, 784.
944. Briegleb G. Z. phys. Chem. B, 1942, **52**, 368.
945. Briegleb G. Z. phys. Chem. B, 1943, **53**, 213.
946. Briegleb G., Strohmeier W. Z. Elektrochem., 1953, **57**, 662.
947. Bright N. F. H., Hagerty R. P. Trans. Faraday Soc., 147, **43**, 697.
- 947a. Brim W. W., Hoffman J. M., Nielsen H. H., Rao K. N. J. Opt. Soc. America, 1960, **50**, 1208.
948. Briner E., Biederman H., Rother A. Helv. chim. acta, 1925, **8**, 923.
949. Briner E., Biederman H., Rother A. J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1926, **23**, 157.
950. Brion H., Moser C., Yamazaki M. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 673.
951. Britske E. V., Hoffman E. Monatsh. Chem., 1938, **71**, 317.
952. Brix P., Herzberg G. Canad. J. Phys., 1954, **32**, 110.
953. Brockway L. O. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1933, **19**, 868.
954. Brockway L. O. Revs. Mod. Phys., 1936, **8**, 231.
955. Brockway L. O. J. Phys. Chem., 1937, **41**, 185.
956. Brockway L. O. J. Phys. Chem., 1937, **41**, 747.
957. Brockway L. O., Bartell L. Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, 569.
958. Brockway L. O., Beach J. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1836.
959. Brockway L. O., Beach J. Y., Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 2693.
960. Brockway L. O., Livingston R. L. University of Michigan Report M 510 on Electron Diffraction Investigation of Fluorocarbons, 1944.
961. Brockway L. O., Pauling L. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1933, **19**, 68.
962. Brockway L. O., Pauling L. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1933, **19**, 860.

963. Brockway L. O., Pauling L. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1934, **20**, 336.
964. Brockway L. O., Sutton L. E. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 473.
965. Brockway L. O., Wall F. T. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 2373.
966. Brode H. Ann. Physik, 1940, **37**, 344.
967. Brodersen P. H. Z. Phys., 1932, **76**, 613.
968. Brodersen P. H. Z. Phys., 1936, **104**, 135.
969. Brodersen P. H., Mayo S. Z. Phys., 1955, **143**, 477.
970. Brodersen P. H., Schumacher H. J. Z. Naturforsch. a, 1947, **2**, 358.
971. Brodersen P. H., Schumacher H. J. An. Asoc. quím. argent., 1950, **38**, 52.
972. Brodersen P. H., Sicre J. E. Z. Phys., 1955, **141**, 34.
973. Brodersen P. H., Sicre J. E. Z. Phys., 1955, **141**, 515.
- 973a. Brodersen S., Langseth A. Kgl. danske vid. selskab. Mat., fys. medd., 1958, **1**, № 5.
974. Broida H. P., Gaydon A. G. Proc. Roy. Soc. A, 1954, **222**, 181.
975. Broida H. P., Gaydon A. G. J. phys. et radium, 1954, **15**, 385.
976. Broida H. P., Pellam J. R. Phys. Rev., 1954, **95**, 845.
- 976a. Broida H. P., Peyron M. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 1068.
977. Brons H. H. Physica, 1933, **1**, 739.
978. Brook M., Kaplan J. Phys. Rev., 1954, **96**, 1540.
979. Brooks G. L., Raw G. J. G. Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, 972.
980. Brooks W. V. F., Crawford B. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 363.
981. Broun T. T., Livingston R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 6084.
982. Brounwarth V., Schumaker H. J. Kolloid. Z., 1939, **89**, 184.
983. Brown D. E. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 2172.
984. Brown E. H., Whitt C. D. Industr. and Engng. Chem., 1952, **44**, 615.
985. Brown F., Robinson P. L. J. Chem. Soc., 1955, 3147.
986. Brown H. W., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 883.
- 986a. Brown J. K., Tyler J. K. Proc. Chem. Soc., 1961, 13.
987. Brown M. G. Trans. Faraday Soc., 1959, **55**, 9.
988. Brown M., Wilson M. K. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 955.
989. Brown R. G., Edwards T. H. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 384.
990. Brown R. G., Edwards T. H. Bull. Amer. Phys. Soc., 1959, **4**, 152.
- 990a. Brown R. G., Edwards T. H. Spectrochim. acta, 1959, 762.
991. Brown W. G. Phys. Rev., 1931, **38**, 1179.
992. Brown W. G. Phys. Rev., 1931, **38**, 1187.
993. Brown W. G. J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 2394.
994. Brown W. G. Phys. Rev., 1932, **39**, 777.
995. Brown W. G. Phys. Rev., 1932, **42**, 355.
996. Brown W. G., Gibson G. E. Phys. Rev., 1932, **40**, 529.
997. Brüchner H. J. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 367.
998. Brunner R. Z. Elektrochem., 1932, **38**, 55.
999. Bruyn L. Recueil trav. chim., 1896, **15**, 174.
1000. Bryant W. M. D. Industr. and Engng. Chem., 1933, **25**, 820.
1001. Büchler A., Klemperer W. Spectrochim. acta, 1957, **10**, 218.
1002. Büchler A., Klemperer W. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 121.
1003. Buckingham R. A. Proc. Roy. Soc. A, 1938, **168**, 264.
1004. Buckingham R. A., Corner J. Proc. Roy. Soc. A, 1947, **189**, 118.
1005. Budó A. Z. Phys. 1935, **96**, 219.
1006. Budó A. Z. Phys., 1936, **98**, 437.
1007. Budó A., Kovacs J. Acta phys. Acad. scient. hung., 1955, **4**, 273.
1008. Buffington R. M., Fleischer J. Industr. and Engng. Chem., 1931, **23**, 1290.
1009. Buffington R. M., Gilkey W. K. Industr. and Engng. Chem., 1931, **23**, 254.
1010. Bulewicz E. M., James C. J., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **235**, 89.
- 1010a. Bulewicz E. M., Phillips L. F., Sugden T. M. Trans. Faraday Soc., 1961, **57**, 921.
1011. Bulewicz E. M., Sugden T. M. Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, 830.
1012. Bulewicz E. M., Sugden T. M. Trans. Faraday Soc., 1959, **55**, 720.
1013. Bulletin of Chemical Thermodynamics (International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Thermodynamics), No. 1, 1958.
1014. Bulletin of Chemical Thermodynamics (International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Thermodynamics), No. 2, 1959.
- 1014a. Bulletin of Unpublished Thermal Data (International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Thermodynamics), 1957.
1015. Bulthuis H. Physica, 1934, **1**, 873.
1016. Bulthuis H. Dissertation, Groningen, 1935.
1017. Burbank R. D., Bensey F. N. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 602.
1018. Burch D.S., Smith S. J., Branscomb L. M. Phys. Rev., 1958, **112**, 171.

1019. Burcik E. J., Eyster E. H., Yost D. M. *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 118.
1020. Burgess J. S. *Phys. Rev.*, 1949, 76, 302.
1021. Burgess J. S., Bell E. E., Nielsen H. H. *J. Opt. Soc. America*, 1953, 43, 1058.
1022. Burgess R. H., Robb J. C. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 1008.
1023. Burhorn F., Wienecke R. *Z. phys. Chem. DDR*, 1959, 212, 105.
1024. Burk D. L., Estermann J., Friedberg S. A. *Z. phys. Chem.*, BDR 1958, 16, 183.
- 1024a. Burk D. L., Friedberg S. A. *Phys. Rev.*, 1958, 111, 1275.
1025. Burke B. F., Strandberg M. W. P. *Phys. Rev.*, 1953, 90, 303.
1026. Burkhalter J. H., Anderson R. S., Smith W. V., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1950, 79, 651.
1027. Burns J. E. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1347.
1028. Burns W. G., Bernstein H. J. *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1669.
1029. Burns W. G., Dainton F. S. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48, 39.
1030. Burrus C. A., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1953, 92, 274.
1031. Burrus C. A., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1953, 92, 1437.
1032. Burrus C. A., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1956, 101, 599.
1033. Burrus C. A., Gordy W. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 391.
1034. Burrus C. A., Gordy W., Benjamin B., Livingston R. *Phys. Rev.*, 1955, 97, 1661.
1035. Busey R. H., Giauque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 806.
1036. Butler E., Polanyi M. *Trans. Faraday Soc.*, 1943, 39, 19.
1037. Büttenbender G., Herzberg G. *Ann. Physik.*, 1935, 21, 577.
1038. Cabannes F. *J. phys. et radium*, 1956, 17, 492.
1039. Cabannes J. *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1938, 35, 1.
1040. Cabannes J., Dufay J., Dufay M. *C. r. Acad. sci.*, 1950, 230, 1233.
1041. Cabannes J., Rousset A. *Ann. phys.*, 1933, 19, 229.
1042. Cady G. H., Hildebrand J. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 50, 3839.
- 1042a. Callear A. B., Norrish R. G. W. *Nature*, 1960, 188, 53.
1043. Callendar G. S., Egerton A. C. E. R. A. *Reports Refs. G/T*, 130, 1941.
1044. Callomon H. J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1958, 244, 220.
1045. Callomon H. J., McKean D. C., Thompson H. W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, 208, 341.
1046. Callomon H. J., Thompson H. W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, 222, 431.
1047. Callomon H. J., Thompson H. W., Andersen F. A., Bak B. *J. Chem. Soc.*, 1953, 3709.
1048. Callomon J. H., Ramsay D. A. *Canad. J. Phys.*, 1957, 35, 129.
1049. Callomon J. H., Stoicheff B. P. *Canad. J. Phys.*, 1957, 35, 373.
1050. Calvert J. G. *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 1206.
1051. Calvert J. G., Pitts J. N., Thompson D. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4239.
1052. Calvert J. G., Steacie E. W. R. *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 176.
1053. Cameo-Bosco M. *J. phys. et radium* 1958, 19, 688.
1054. Cameo-Bosco M. *C. r. Acad. sci.*, 1957, 244, 2597.
1055. Campbell A. N., Campbell A. J. R. *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 1567.
1056. Canneri G., Rossi A. *Gazz. chim. ital.*, 1932, 62, 202.
1057. Capron P., Hemptinne M. *Sci. Abstr.*, 1937, 40, 207.
1058. Capron P., Perlinghi S. L. T. *Bull. Soc. chim. belges*, 1936, 45, 730.
1059. Cardoso E., Baume G. *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.* 1912, 10, 497.
1060. Carlton-Sutton T. *Philos. Mag.*, 1932, 14, 275.
1061. Carlton-Sutton T., Ambler H. R., Williams G. *Proc. Phys. Soc.*, 1936, 48, 189.
1062. Carroll P. K. *Proc. Roy. Irish. Acad. A*, 1952, 54, 369.
1063. Carroll P. K. *Canad. J. Phys.*, 1956, 34, 83.
1064. Carroll P. K. *Canad. J. Phys.*, 1959, 37, 880.
1065. Carroll P. K., Rubalcava H. E. *Nature*, 1959, 184, 119.
1066. Carroll P. K., Sayers N. D. *Proc. Phys. Soc. A*, 1953, 66, 1138.
1067. Carson A., Carson E., Wilmshurst B. *Nature*, 1952, 170, 320.
- 1067a. Carson A. S., Carter W., Pedley J. B. *Proc. Roy. Soc. A*, 1961, 260, 550.
1068. Casado F. L., Masie D. S., Whytlaw-Gray R. *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, 214, 466.
1069. Cashion J. K., Polanyi J. C. *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, 316.
1070. Cashion J. K., Polanyi J. C. *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, 317.
1071. Cassie A. B. D. *Proc. Roy. Soc. A*, 1934, 148, 87.

1072. Catalano E., Pitzer K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 1054.
1073. Caunt A. D., Barrow R. F. Nature, 1949, **164**, 753.
1074. Caunt A. D., Barrow R. F. Trans. Faraday Soc., 1950, **46**, 154.
1075. Cawood W., Patterson H. S. J. Chem. Soc., 1932, 2180.
1076. Cawood W., Patterson H. S. J. Chem. Soc., 1933, 619.
1077. Cawthon T. M., McKinley J. D. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 585.
1078. Černý C., Erdős E. Collection Czechoslov. Chem. Com., 1954, **19**, 646.
1079. Černý C., Erdős E. Chem. listy, 1953, **47**, 1742.
1080. Černý C., Erdős E. Chem. listy, 1953, **47**, 1745.
1081. Challacombe C. N., Almy G. M. Phys. Rev., 1937, **51**, 930.
1082. Chamberlain J. W. Astron. J., 1954, **59**, 183.
1083. Chamberlain J. W. Astrophys. J., 1955, **121**, 277.
1084. Chamberlain J. W. Astrophys. J., 1958, **128**, 713.
1085. Chamberlain J. W., Oliver N. J. Phys. Rev., 1953, **90**, 1118.
1086. Chamberlain J. W., Roesler F. L. Astrophys. J., 1955, **121**, 541.
1087. Chang T.-S. Ph. D. thesis, University of Michigan, 1954.
1088. Chang T.-S., Dennison D. M. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1293.
1089. Charette J., Courtoy C., Hemptinne M. Ann. Soc. scient. Bruxelles (Ser. I), 1953, **67**, 122.
1090. Charette J., Hemptinne M. Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1951, **37**, 436.
1091. Charnley T., Skinner H. A. J. Chem. Soc., 1953, 450.
1092. Checkland P. B., Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 1.
1093. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics. Papers 3—7. New York-Toronto-London, 1950.
1094. Chen L. H. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. New York-Toronto-London, 1959, p. 358.
1095. Cherton R. Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1942, **11**, 203.
1096. Cherton R. Bull. Soc. chim. belges, 1943, **52**, 26.
1097. Childs W. H. J. Proc. Roy. Soc. A, 1932, **137**, 641.
1098. Childs W. H. J. Proc. Roy. Soc. A, 1936, **153**, 555.
- 1098a. Chin D., Giguere P. A. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 690.
- 1098b. Chipman J., Fontana M. G. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 48.
1099. Chipman J., Grant N. Trans. Amer. Soc. Metals, 1943, **31**, 365.
1100. Chretien M. Helv. phys. acta, 1950, **23**, 259.
- 1100a. Chretien M., Miescher E. Helv. phys. acta, 1949, **22**, 588.
1101. Christensen M. T., Eaton D. R., Green B. A., Thompson H. W. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **238**, 15.
1102. Christensen M. T., Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, 1027.
1103. Christian R. H., Duff R. E., Jarger F. L. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2045.
1104. Christy A., Bloomenthal S. Phys. Rev., 1930, **35**, 48.
1105. Christy A., Naudé S.-M. Phys. Rev., 1931, **37**, 903.
- 1105a. Chupka W. A. Argonne National Laboratory, Report 5667, p. 75 (1957).
1106. Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 827.
1107. Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F., Inghram M. G. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 611.
1108. Chupka W. A., Berkowitz J., Inghram M. G. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1207.
1109. Chupka W. A., Inghram M. G. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 371.
1110. Chupka W. A., Inghram M. G. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1313.
1111. Chupka W. A., Inghram M. G. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1472.
1112. Chupka W. A., Inghram M. G. Mem. Soc. roy. sci. Liège, 1955, **15**, 373.
1113. Chupka W. A., Inghram M. G. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 100.
- 1113a. Chupka W. A., Meshi D. J., Berkowitz J. XVIII Congress of JUPAC. Monreal, 1961, Thesis.
1114. Ciccone A. Ricerca sci., 1935, **6**, 108.
1115. Ciccone A. Ricerca sci., 1935, **6**, 123.
1116. Claassen A., Veenmans C. F. Z. Phys., 1933, **80**, 342.
1117. Claassen H. H. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 50.
1118. Claassen H. H., Nielsen J. R. J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, 352.
- 1118a. Claassen H. H., Weinstock B. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 436.
1119. Claesson S., Donohue J., Schomaker V. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 207.

1120. Claitor L. C., Crawford D. B. *Trans. ASME*, 1949, **71**, 885.
1121. Clark C. H. D. *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 1037.
1122. Clark C. H. D. *Nature*, 1937, **139**, 508.
1123. Clark C. H. D. *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 370.
1124. Clarke E. M. *Canad. J. Phys.*, 1954, **32**, 764.
1125. Clarke E. M. Thesis, Univ. Laval, Quebec, 1954.
- 1125a. Clarke E. W. C., McDowell C. A. *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 69.
1126. Clayton J. O., Giaque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2610.
1127. Clayton J. O., Giaque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 5071.
1128. Clegg H. P., Rowlinson J. S., Sutton J. R. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1327.
- 1128a. Clement M. J. Y., Ramsay D. A. *Canad. J. Phys.*, 1961, **39**, 205.
11286. Clementi E. *Astrophys. J.*, 1961, **133**, 303.
- 1128b. Clementi E., Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 656.
1129. Cleveland E. F., Klein M. J. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 337.
1130. Clough S. A., McCarthy D. E., Howard J. N. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 1359.
1131. Cloutier G. G., Schiff H. I. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 793.
1132. Clusius K. *Z. Naturforsch. a*, 1946, **1**, 79.
1133. Clusius K., Douglas A. E. *Canad. J. Phys.*, 1954, **32**, 319.
1134. Clusius K., Eichenauer W. *Z. Naturforsch. a*, 1956, **11**, 715.
1135. Clusius K., Goldmann J., Perlick A. *Z. Naturforsch. a*, 1949, **4**, 424.
1136. Clusius K., Stern H. *Z. angew. Phys.*, 1954, **6**, 194.
1137. Clusius K., Vaughen J. V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4686.
1138. Coats F. H., Anderson R. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1340.
1139. Coblentz W. W. *Investigation of Infrared Spectra*. Washington, 1905.
1140. Coburn T. J., Rao K. N., Nielsen H. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 607.
1141. Cohen E. R., Crowe K. M., Du Mond J. W. M. *The Fundamental Constants of Physics*. New York — London, 1957.
1142. Cohen E. R., Du Mond J. W. M. *The Fundamental Constants of Atomic Physics*, Handbuch der Physik, Bd. XXXV. Berlin, Cöttingen, Heidelberg, 1957.
1143. Cohen E. R., Du Mond J. W. M., Layton T. W., Rollett J. S. *Revs. Mod. Phys.*, 1955, **27**, 363.
1144. Cohen A. D., Reid C. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 85.
1145. Coheur F. P., Rosen B. *Mem. Soc. roy. sci. Liège*, 1941, 405.
1146. Colburn C. B., Kennedy A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5004.
- 1146a. Colburn C. B., Johnson F. A. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1869.
1147. Cole A. R. H., Thompson H. W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1949, **200**, 10.
1148. Cole L. G., Elverum G. W. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1543.
1149. Cole L. G., Farber M., Elverum G. W. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 586.
1150. Cole L. G., Gilbert E. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5423.
1151. Cole S. S., Taylor N. W. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1935, **18**, 55.
1152. Cole T., Pritchard H. O., Davidson N. R., McConnell H. H. *Molecular Phys.*, 1958, **1**, 406.
1153. Coleman E. H., Gaydon A. G. *Disc. Faraday Soc.*, 1947, No. 2, 166.
1154. Coleman E. H., Gaydon A. G., Vaidya W. M. *Nature*, 1948, **162**, 108.
1155. Coleman F. F., Egerton A. C. *Trans. Roy. Soc. A*, 1935, **234**, 177.
1156. Coles D. K., Hughes R. H. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 858.
- 1156a. Colin R., Goldfinger P., Jeunehomme M. *Nature*, 1960, **187**, 408.
1157. Collins R., Lipscomb W. *Acta crystallogr.*, 1951, **4**, 10.
1158. Comité International des Poids et Mesures. *Procés — Verbaux des séances*. Session de 1948, Paris: Gauthier-Villars, 1948.
1159. Comité International des Poids et Mesures. *Procés — Verbaux des séances*. Session de 1954, Paris: Gauthier — Villars, 1954.
- 1159a. Companion A. L., Ellison F. O. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1132.
1160. Conn G. K. T., Sutherland G. B. B. M. *Proc. Roy. Soc. A*, 1939, **172**, 172.
1161. Conn J. B., Kistiakowsky G. B., Smith E. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2764.
1162. Conn J. B., Kistiakowsky G. B., Smith E. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1868.
1163. Conway J. B., Wilson R. H., Gross A. V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 499.
1164. Cook D. *Canad. J. Chem.*, 1957, **35**, 268.

- 1164a. Cook M. A., Filler A. S., Keyes R. T., Partridge W. S., Ursebach W. O. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 189.
1165. Coon J. B. *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 926.
1166. Coon J. B. *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 665.
1167. Coon J. B. *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 746.
1168. Coon J. B., Ortiz E. *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 766.
1169. Coon J. B., Ortiz E. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1957, **1**, 81.
1170. Cooper D., Maass B., Maass O. *Canad. J. Res.*, 1931, **4**, 495.
1171. Cooper D., Maass O. *Canad. J. Res.*, 1930, **2**, 388.
1172. Cooper D., Maass O. *Canad. J. Res.*, 1931, **4**, 283.
1173. Copaux H., Philips C. *C. r. Acad. sci.*, 1920, **171**, 630.
1174. Copaux H., Philips C. *C. r. Acad. sci.*, 1923, **176**, 579.
1175. Corcoran W. H., Bowles R. R., Sage B. H., Lacey W. N. *Industr. and Engng. Chem.*, 1945, **37**, 825.
1176. Cordes H. *Z. Phys.*, 1937, **105**, 251.
1177. Cordes H., Schenk P. W. *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 594.
1178. Cordes H., Sponer H. *Z. Phys.*, 1930, **63**, 334.
1179. Cordes H., Sponer H. *Z. Phys.*, 1932, **79**, 170.
1180. Corner J. *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 711.
1181. Corner J. *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 78.
1182. Corner J. *Proc. Phys. Soc.*, 1946, **58**, 737.
1183. Corner J. *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 914.
1184. Cosgrove L. A., Snyder P. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3102.
1185. Cosslett V. E. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1931, **201**, 75.
1186. Costain C. C. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 864.
1187. Coster D., Brons H. H. *Z. Phys.*, 1932, **73**, 747.
1188. Coster D., Brons F. *Physica*, 1934, **1**, 634.
1189. Coster D., Brons H. H., Bulthuis H. *Z. Phys.*, 1932, **79**, 787.
1190. Cotton F. A., George J. W., Waugh J. S. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 994.
1191. Cottrell T. L., Hamilton R. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 156.
1192. Cottrell T. L., Hamilton R. A., Taubinger R. P. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1310.
1193. Coughlin J. P. *Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides*, U. S. Bur. of Mines Bull. 542. Washington, 1954.
1194. Coughlin J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5479.
1195. Coughlin J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1802.
1196. Coughlin J. P. *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 419.
1197. Coughlin J. P., King E. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2262.
1198. Courtoy Ch. P. *Ann. Soc. scient. Bruxelles, Ser. 1*, 1946, **60**, 122.
1199. Courtoy Ch. P. *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 608.
1200. Courtoy Ch. P. *Mem. Soc. roy. sci. Liège*, 1957, **18**, 496.
1201. Courtoy Ch. P. *Ann. Soc. scient. Bruxelles, Ser. 1*, 1959, **73**, 5.
1202. Courtoy Ch. P., Hamptinne M. *Ann. Soc. scient. Bruxelles, Ser. 1*, 1953, **67**, 285.
1203. Courtoy Ch. P., Hemptinne M., Migeotte M. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 137.
1204. Courtoy Ch. P., Herzberg G. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 975.
- 1204a. Cowan M. J. *Dissert. Abstr.*, 1960, **20**, 4139.
1205. Cowan M. J., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 551.
1206. Cowan M. J., Gordy W. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 212.
1207. Cowan M. J., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 209.
- 1207a. Cowley J. M. *Acta crystallogr.*, 1953, **6**, 516.
12076. Cowley J. M. *Nature*, 1953, **171**, 440.
1208. Crable G. F., Smith W. V. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 502.
1209. Cragoe C. S. *J. Res. NBS*, 1941, **26**, 495.
1210. Craig R. S., Krier C. A., Coffey L. W., Bates E. A., Wallace W. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 238.
1211. Crauford J. A., Montgomery D. J. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 299.
1212. Crawford B. L., Cross P. S. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 621.
1213. Crawford B. L., Lancaster J. E., Inskoop R. G. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 678.
1214. Crawford F. H., Jorgensen T. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 358.
1215. Crawford F. H., Jorgensen T. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 932.
1216. Crawford F. H., Jorgensen T. *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 745.
1217. Crawford F. H., Shurcliff W. A. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 860.
1218. Crawford F. H., Tsai P. M. *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.*, 1935, **69**, 407.

1219. Crawford H. D. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 2099.
1220. Crein G. D., Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 1273.
1221. Cristescu S., Simon F. Z. phys. Chem. B, 1934, **25**, 273.
1222. Crommelin C. A., Bijleveld W. J., Brown E. G., Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, 1931, **34**, 1314.
1223. Crommelin C. A., Martinier J. P., Onnes H. K. Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, 1919, **27**, 1316.
1224. Cross P. C. Phys. Rev., 1934, **46**, 536.
1225. Cross P. C. Phys. Rev., 1935, **47**, 7.
1226. Cross P. C. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 168.
1227. Cross P. C. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 825.
1228. Cross P. C., Brockway L. O. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 821.
- 1228a. Császár L. M. Magyar fiz. folyóirat, 1959, **7**, 489.
1229. Cubiccotti D. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1646.
- 1229a. Cubicciotti D. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 1579.
1230. Cueilleron M. G. C. r. Acad. sci., 1944, **219**, 209.
1231. Cueilleron M. G. C. r. Acad. sci., 1945, **221**, 698.
1232. Cumming C. Canad. J. Phys., 1955, **33**, 635.
1233. Cumming C., Welsh H. L. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1119.
1234. Curry J., Herzberg G. Ann. Physik, 1934, **19**, 800.
1235. Curry J., Herzberg L., Herzberg G. Z. Phys., 1933, **86**, 348.
1236. Curtis W. E., Patkowski J. Philos. Trans. Roy. Soc. A, 1934, **232**, 395.
1237. Curtiss C. T., Hirschfelder J. O. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 491.
1238. Daasch L. W., Smith D. C. Analit. Chem., 1951, **23**, 853.
1239. Dadien A., Kohlrausch K. W. F. Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. II-a, 1929, **138**, 635.
1240. Dadien A., Kohlrausch K. W. F. Monatsh. Chem., 1930, **55**, 58.
1241. Dadien A., Kohlrausch K. W. F. Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. II-a. 1930, **139**, 717.
1242. Dadien A., Kohlrausch K. W. F. Phys. Z., 1932, **33**, 165.
1243. Dagg J. R., Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, 455.
1244. Dailey B. P., Golden S., Wilson E. B. Phys. Rev., 1947, **72**, 871.
1245. Dailey B. P., Mays J. M., Townes C. H. Phys. Rev., 1949, **76**, 136.
1246. Dainton F. S. Trans. Faraday Soc., 1946, **42**, 365.
1247. Dainton F. S. Trans. Faraday Soc., 1947, **43**, 244.
1248. Dainton F. S., Bevington J. C. Trans. Faraday Soc., 1946, **42**, 377.
1249. Dainton F. S., Kimberley H. M. Trans. Faraday Soc., 1950, **46**, 912.
1250. Dakin T. W., Good W. E., Coles D. K. Phys. Rev., 1946, **70**, 560.
1251. Dakin T. W., Good W. E., Coles D. K. Phys. Rev., 1947, **71**, 640.
1252. Dalby F. W. Spectrochim. acta, 1957, **10**, 231.
1253. Dalby F. W. Canad. J. Phys., 1958, **36**, 1336.
1254. Dalby F. W., Douglas A. E. Phys. Rev., 1951, **84**, 843.
1255. Dalby F. W., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 934.
1256. Dam C. E. Dissert. Abstr., 1957, **17**, 1359.
1257. Dam C. E., Bell E. E. Spectrochim. acta, 1957, **10**, 223.
1258. Damaschun J. Z. phys. Chem. B, 1932, **16**, 81.
1259. Damköhler G., Edse R. Naturwissenschaften, 1943, **31**, 310.
1260. Danti A., Lord R. C. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1310.
1261. Darbyshire O. Phys. Rev., 1932, **40**, 366.
1262. Darbyshire O. Proc. Roy. Soc. A, 1937, **159**, 93.
1263. Darling B. T., Dennison D. M. Phys. Rev., 1940, **57**, 128.
1264. Datta A. C. Z. Phys. 1932, **78**, 486.
1265. Datta S. Proc. Roy. Soc. A, 1921, **99**, 436.
1266. Datta S. Proc. Roy. Soc. A, 1922, **101**, 187.
1267. Dauphinee T. M., McDonald D. K. C., Preston-Thomas H. Proc. Roy. Soc. A, 1954, **221**, 267.
1268. Dauphinee T. M., Martin D. L., Preston-Thomas H. Proc. Roy. Soc. A, 1955, **233**, 214.
1269. Daure P. Ann. phys., 1929, **12**, 375.
1270. David H. G., Hamann S. D. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 1006.
1271. Davidson N. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 467.
1272. Davidson D. W., Stoicheff B. P., Bernstein H. J. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 289.
1273. Davis A., Cleveland F. F., Meister A. G. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 454.
1274. Davis C. O., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 1045.

1275. Davis P. W., Oetjen R. A. *J. Molec. Spectrosc.*, 1958, **2**, 253.
- 1275a. Davis S. G., Anthrop D. F., Searcy A. W. *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 659.
1276. Davis W. D., Mason L. S., Stegman G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2775.
1277. Dawson D. H., Johnston H. L. *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 980.
1278. Dcezsi J., Kocz kás E., Mátrai T. *Acta phys. Acad. scient. hung.*, 1953, **3**, 95.
1279. Deardorff D. E., Hayes E. T. *J. Metals*, 1956, **8**, 509.
1280. De-Boer J. Doctoral Dissertation, Amsterdam, 1940.
1281. Debye P. *Ann. phys.*, 1912, **39**, 789.
1282. Decker C. E., Cleveland F. F., Bernstein R. B. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 189.
1283. Decker C. E., Meister A. G., Cleveland F. F. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 784.
1284. Decker C. E., Meister A. G., Cleveland F. F., Bernstein R. B. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1781.
1285. Decker H. C. J. *Recueil trav. chim.*, 1941, **60**, 413.
1286. Decker H. C. J., McGillavry C. H. *Recueil trav. chim.*, 1941, **60**, 153.
1287. Deézsi I. *Acta phys. Acad. scient. hung.*, 1958, **9**, 125.
- 1287a. Deézsi I. *Acta phys. Acad. scient. hung.*, 1960, **11**, 155.
1288. Deézsi I., Matrai T. *Acta phys. Acad. Scient. hung.*, 1957, **7**, 111.
1289. Deézsi I., Matrai T. *Magyar fiz. folyóirat*, 1957, **5**, 201.
1290. Dehalu F. P. *Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique*, 1937, **23**, 604.
1291. Dejardin G., Janin J. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **43**.
1292. Dejardin G., Janin J., Peyron M. *C. r. Acad. sci.*, 1952, **234**, 1866.
1293. Dejardin G., Janin J., Peyron M. *C. r. Acad. sci.*, 1952, **235**, 538.
1294. Dejardin G., Janin J., Peyron M. *Cahiers phys.*, 1953, **N. 46**, 3.
1295. Dejardin G., Janin J., Peyron M. *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 359.
1296. Dejardin G., Janin J., Peyron M. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 222.
1297. De Kay-Thompson M. *Total and Free Energy of Formation of the Oxides of 32 Metals*, Electrochem. Soc. New York, 1942.
1298. Delwaulle M. L. *C. r. Acad. sci.*, 1943, **216**, 735.
1299. Delwaulle M. L. *C. r. Acad. sci.*, 1944, **213**, 173.
1300. Delwaulle M. L. *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 355.
1301. Delwaulle M. L., Buisset M., Delhay M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5768.
1302. Delwaulle M. L., Francois F. *C. r. Acad. sci.*, 1942, **214**, 226.
1303. Delwaulle M. L., Francois F. *C. r. Acad. sci.*, 1942, **214**, 828.
1304. Delwaulle M. L., Francois F. *C. r. Acad. sci.*, 1944, **219**, 335.
1305. Delwaulle M. L., Francois F. *J. phys. et radium*, 1946, **7**, 15.
1306. Delwaulle M. L., Francois F. *C. r. Acad. sci.*, 1946, **222**, 550.
1307. Delwaulle M. L., Francois F. *Contribution á l'étude de la structure moleculaire. Maison Desoer, Liège Belgium*, 1947, 149.
1308. Delwualle M. L., Francois F., Buisset M., Delhay M. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 206.
1309. Demargay E. *Spectres électriques*, Paris, 1895.
- 1309a. De Maria G., Burns R. P., Drowart J., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1373.
1310. De Maria G., Drowart J., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 318.
1311. Deming W. E., Shupe L. E. *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 638.
1312. Deming W. E., Shupe L. E. *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2245.
1313. Deming W. E., Shupe L. E. *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 848.
1314. Dennison D. M. *Revs. Mod. Phys.*, 1940, **12**, 175.
1315. Dennison D. M., Hardy J. D. *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 938.
1316. Dennisson D. M., Wright N. *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2077.
1317. Desai M. S. *Proc. Roy. Soc. A*, 1932, **136**, 76.
1318. Deschamps J., Forel M. T., Fusson N., Josien M. L. *Bull. Soc. chim. France*, 1959, 88.
- 1318a. Desirant M., Duchesne J. *Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique*, 1935, **21**, 1062.
- 1318b. Desnoyers J. E., Morrison J. A. *Philos. Mag.*, 1958, **3**, 42.
- 1318b. De Sorbo W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 876.
1319. De Sorbo W. *Science*, 1954, **120**, 932.
1320. De Sorbo W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4713.
1321. De Sorbo W. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1970.

1322. De Sorbo W., Nickols G. E. *J. Phys. and Chem. Solids*, 1958, **6**, 352.
1323. De Sorbo W., Tyler W. W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1660.
1324. De Sorbo W., Tyler W. W. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 244.
1325. Dewar J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1913, **89**, 158.
1326. Deway P. H., Harper D. P. *J. Res. NBS*, 1938, **21**, 457.
1327. Dewing E. W., Richardson F. D. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 679.
1328. Dibeler V. H., Reese R. M. *J. Res. NBS*, 1955, **54**, 127.
1329. Dibeler V. H., Reese R. M., Franklin J. L. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1296.
- 1329a. Dibeler V. H., Reese R. M., Franklin J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1813.
1330. Dibeler V. H., Reese R. M., Mohler F. L. *J. Res. NBS.*, 1956, **57**, 113.
1331. Dickey F. P., Guderjahn C., Palik E. D. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 375.
1332. Dickey F. P., Hoffman J. M. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1718.
1333. Dickey F. P., Nielsen H. H. *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 109.
1334. Dickey F. P., Nielsen H. H. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1164.
1335. Dickinson R. G., Dillon R. T., Rasetti F. *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 582.
1336. Dickinson H. C., Harper C. H., Osborne N. S. *Bull. U. S. Bureau Standards*, 1914, **10**, 235.
1337. Dickinson H. C., Osborne N. S. *Bull. U. S. Bureau Standards*, 1915, **12**, 49.
1338. Dieke G. H. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1958, **2**, 494.
1339. Dieke G. H., Blue R. W. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 261.
1340. Dieke G. H., Crosswhite H. M. *Bumblebee Sci. Rept. No. 87*, John Hopkins Univ., 1948.
- 1340a. Dieke G. H., Heath D. F. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 432.
1341. Dieke G. H., Hopfield J. J. *Z. Phys.*, 1927, **40**, 229.
1342. Dieke G. H., Hopfield J. J. *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 400.
1343. Dieke G. H., Kistiakowsky G. B. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 4.
1344. Dieke G. H., Mauchly J. W. *Nature*, 1932, **129**, 546.
1345. Dieke G. H., Mauchly J. W. *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 123.
1346. Dieke G. H., Mauchly J. W. *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 12.
1347. Dieke G. H., Tomkins F. S. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 283.
1348. Dieke G. H., Tomkins F. S. *Phys. Rev.*, 1949, **82**, 796.
1349. Dilley J. R. *Chem. Mech. Eng.*, 1931, **38**, 280.
1350. Din F. *Thermodynamic Functions of Gases*. London, 1956.
1351. Dinglinger G. *Chemiker-Ztg.*, 1956, **80**, 135.
1352. Ditmars W. E., Johnston H. L. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, **75**, 1830.
1353. Dixon R. N. *Canad J. Phys.*, 1959, **37**, 1171.
1354. Dodsworth P. G., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc. A*, 1954, **67**, 94.
1355. Dodsworth P. G., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc. A*, 1955, **68**, 824.
1356. Doehaerd T., Goldfinger P., Waelbroeck F. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 757.
1357. Doehaerd T., Goldfinger P., Waelbroeck F. *Bull. Soc. Chim. belges*, 1953, **62**, 498.
1358. Doescher R. N. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1070.
1359. Doescher R. N. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 330.
- 1359a. Dodd R. E., Little R. *Nature*, 1960, **188**, 737.
- 1359b. Dodd R. E., Little R. *Spectrochim. acta*, 1960, **16**, 1083.
1360. Dodd R. E., Woodward L. A., Roberts H. L. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1052.
1361. Domange L. *Ann. chimie*, 1937, **7**, 225.
- 1361a. Donoghue J. J., Hubbard D. *J. Res. NBS*, 1941, **27**, 371.
1362. D'Or L., de Lattre A., Tarte P. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1064.
1363. Döring W. *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 106.
1364. Dorman F. H., Buchanan A. S. *Austral. J. Chem.*, 1956, **9**, 34.
1365. Dorman F. H., Buchanan A. S. *Austral. J. Chem.*, 1956, **9**, 41.
1366. Doty P. M., Mayer J. E. *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 323.
1367. Douglas A. E. *Canad. J. Res. A.*, 1941, **19**, 27.
1368. Douglas A. E. *Astrophys. J.*, 1951, **114**, 466.
1369. Douglas A. E. *Canad. J. Phys.*, 1952, **30**, 302.
1370. Douglas A. E. *Astrophys. J.*, 1953, **117**, 380.

1371. Douglas A. E. *Canad. J. Phys.*, 1955, **33**, 801.
1372. Douglas A. E. *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 71.
1373. Douglas A. E. *Canad. J. Phys.*, 1958, **36**, 147.
1374. Douglas A. E., Herzberg G. *Canad. J. Res. A*, 1940, **18**, 165.
1375. Douglas A. E., Herzberg G. *Canad. J. Res. A*, 1940, **18**, 179.
1376. Douglas A. E., Herzberg G. *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 752.
- 1376a. Douglas A. E., Herzberg G. *Canad. J. Phys.*, 1951, **29**, 294.
1377. Douglas A. E., Møller C. K. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 275.
1378. Douglas A. E., Møller C. *Canad. J. Phys.*, 1955, **33**, 125.
1379. Douglas A. E., Rao K. S. *Canad. J. Phys.*, 1958, **36**, 565.
1380. Douglas A. E., Routly P. M. *Astrophys. J.*, 1953, **117**, 461.
1381. Douglas A. E., Routly P. M. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 203.
1382. Douglas A. E., Routly P. M. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 1955, **9**, 295.
1383. Douglas A. E., Sharma D. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 448.
1384. Douglas P. E. *Proc. Phys. Soc. A*, 1954, **67**, 783.
1385. Douglas T. B. *Trans. ASME*, 1957, **79**, 23.
1386. Douglas T. B., Ball A. F., Ginnings D. C. *J. Res. NBS*, 1951, **46**, 334.
1387. Douglas T. B., Dever J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4824.
1388. Douglas T. B., Dever J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4826.
1389. Douglas T. B., Epstein L. F., Dever J. L., Howland W. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2144.
1390. Douglas T. B., Victor A. C. *J. Res. NBS*, 1958, **61**, 13.
- 1390a. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., McCullough J. P. *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1357.
1391. Dousmanis G. C. *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 789.
1392. Dousmanis G. C. *Dissert. Abstr.*, 1956, **16**, 1264.
1393. Dousmanis G. C., Sanders T. M., Townes C. H. *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1735.
1394. Dovell W. H., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc. A*, 1951, **64**, 98.
1395. Dowling J. M. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1789.
1396. Dowling J. M. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 700.
1397. Dowling J. M., Meister A. G. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1042.
1398. Dowling J. M., Stoicheff B. P. *Canad. J. Phys.*, 1959, **37**, 703.
1399. Downie A. R., Barrow R. F. *Nature*, 1947, **160**, 198.
1400. Downs J., Johnson R. E. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 143.
1401. Dows D. A., Porter R. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5165.
1402. Dressler K. *Helv. phys. acta*, 1955, **28**, 563.
1403. Dressler K., Miescher E. *Proc. Phys. Soc. A*, 1955, **68**, 542.
1404. Dressler K., Ramsay D. A. *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, 1959, **251**, 553.
1405. Drowart J., Burns R. P., De Maria G., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1131.
- 1405a. Drowart J., De Maria G., Burns R. P., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1366.
1406. Drowart J., De Maria G., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1015.
1407. Drowart J., Goldfinger P. *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1958, **55**, 721.
1408. Drowart J., Honig R. E. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 980.
1409. Drummond L., Barrow R. *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1275.
1410. Duchesne J., Parodi M. *Nature*, 1939, **144**, 382.
1411. Dufay J., Dufay M. *C. r. Acad. sci.*, 1951, **232**, 426.
1412. Duffay G. H. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 840.
1413. Duffieux M., Grillet L. *C. r. Acad. sci.*, 1936, **202**, 937.
1414. Dull R. B. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 458.
1415. Du Mond J. W. M., Cohen E. R. A Least-Squares Adjustment of the Atomic Constants as of December 1950. A Report to the National Research Council Committee on Constants and Conversion Factors of Physics. *Pacedona*, 1951.
1416. Du Mond J. W. M., Cohen E. R. *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 555 (См. «Успехи физ. наук», 1951, **45**, 458).
1417. Du Mond J. W. M., Cohen E. R. *Revs. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 691.
1418. Dunham J. L. *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 713.
1419. Dunham J. L. *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 721.
1420. Dunitz J. D., Hedberg K. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3108.
1421. Dunne T. G., Gregory N. W. *J. Amer. Chem. Soc.* 1958, **80**, 1526.

1422. Durga K. K., Rao P. T. Indian J. Phys., 1958, **32**, 223.
1423. Durie R. A. Proc. Roy. Soc. A, 1951, **207**, 388.
1424. Durie R. A. Proc. Phys. Soc. A, 1952, **65**, 125.
1425. Durie R. A. Proc. Roy. Soc. A, 1952, **211**, 110.
1426. Durie R. A., Gaydon A. G. J. Phys. Chem., 1952, **56**, 316.
- 1426a. Durie R. A., Herzberg G. Canad. J. Phys., 1960, **38**, 806.
1427. Durie R. A., Legay F., Ramsay D. A. Canad. J. Phys., 1960, **38**, 444.
1428. Durie R. A., Ramsay D. Canad. J. Phys., 1958, **36**, 35.
1429. Duchesne J., Burnelle L. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 2005.
1430. Duus H. C. Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, 1445.
- 1430a. Duval C., Lecompte J. Bull. Soc. chim. France, 1941, **8**, 713.
14306. Dworjany L. O. Austral. J. Chem., 1960, **13**, 175.
1431. Dworkin A. S., Bredig M. A. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 269.
1432. Dworkin A. S., Sasmor D. J., Artsdalen E. R. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 837.
1433. Dwyer R. J., Oldenberg O. J. Chem. Phys. 1944, **12**, 351.
1434. Dyne P. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 811.
1435. Dyne P. J. Canad. J. Phys., 1953, **31**, 453.
1436. Dyne P. J., Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1055.
1437. Dyne P. J., Style D. Trans. Faraday Soc., 1947, 2062.
1438. Dyne P. J., Style D. W. G. Nature, 1951, **167**, 899.
1439. Dzung L. S. Brown Boveri Rev., 1946, **33**, 158.
1440. Eastman E. D., Cubicciotti D. D., Thurmond C. D. Nat. Nucl. Energy Series IV-19 B, Quill L. L. New York, 1950.
1441. Eastman E. D., McGavock W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 145.
1442. Eastman E. D., Rodebush W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1918, **40**, 489.
1443. Ebel F., Bretscher E. Helv. chim. acta, 1929, **12**, 450.
- 1443a. Ebelhardt W. H., Cheng W. C., Renner H. J. Molecul. Spectrosc., 1959, **3**, 664.
1444. Ebers E. S., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 822.
1445. Ebers E. S., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 311.
1446. Eck H. Forsch. Geb. Ingenieurwesens A, 1933, **4**, 21.
1447. Eck H. Phys. Z., 1939, **40**, 3.
1448. Ecker G., Weizel W. Ann. Physik, 1956, **17**, 126.
1449. Eckman J. R., Rossini F. D. J. Res. NBS, 1929, **3**, 597.
1450. Eckstein B. H., Artsdalen E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 1352.
1451. Edelson D., McAfee K. B. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1311.
1452. Eder J. M. Denkschr. Österr. Akad. Wiss., 1903, **74**, 45.
1453. Edgell W. F., Byrd W. E. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 740.
1454. Edgell W. F., Byrd W. E. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 892.
1455. Edgell W. F., Glockler G. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 484.
1456. Edgell W. F., Kinsey P. A., Amy J. W. Dissert. Abstr., 1957, **17**, 1910.
1457. Edgell W. F., Kinsey P. A., Amy J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 2691.
1458. Edgell W. F., May C. E. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1822.
1459. Edgell W. F., May C. E. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 901.
1460. Edgell W. F., May C. E. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1808.
1461. Edgell W. F., Parts L. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 2358.
1462. Edgell W. F., Ultee C. J. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1983.
1463. Edmondson W., Egerton A. Proc. Roy. Soc. A, 1927, **113**, 520.
1464. Edse R. Third Symposium on Combustion. Baltimore, 1949, p. 611.
1465. Edwards A. E., Roseveare W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **64**, 2816.
1466. Egan C. J., Kemp J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1264.
1467. Egan C. J., Kemp J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2097.
1468. Egerton A. C. G. Proc. Roy. Soc. A, 1923, **103**, 469.
1469. Eggersgluess W., Monroe A. G., Parker W. G. Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 661.
1470. Ehret W. F., Frere F. J. J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 64.
1471. Einstein A. Ann. Physik, 1907, **22**, 180.
1472. Eisenstadt M., Rothberg G. M., Kusch P. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 797.
1473. Eley D. D., Watts H. J. Chem. Soc., 1954, 1319.

1474. Elliott A. Proc. Roy. Soc. A, 1929, **123**, 629.
1475. Elliott A. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1930, **33**, 644.
1476. Elliott A. Proc. Roy. Soc. A, 1930, **127**, 638.
1477. Elliott A. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1935, **38**, 736.
1478. Ellis W. R., Murray R. C. J. Appl. Chem., 1953, **3**, 318.
1479. Ellsworth V. M., Hopfield J. J. Phys. Rev., 1927, **29**, 79.
1480. Emelius H. J., Reid C. J. Chem. Soc. 1939, 1021.
1481. Emmett P. H., Schultz J. F. Industr. and Engng. Chem., 1939, **31**, 105.
1482. Emschwiller G., Lecomte J. J. phys. et radium, 1937, **8**, 130.
1483. Emschwiller G., Lecomte J. J. phys. et radium, 1937, **8**, 141.
1484. Engelke J. L. U. S. At. Energy Comm., UCRL-8727, 1959, 84 (Chem. Abstr., 1959, **53** 21140i).
1485. Engler W., Kohlrusch K. W. F. Z. phys. Chem. B, 1936, **34**, 214.
- 1485a. Epstein L. F., Hibbert C. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 752.
1486. Epstein L. F., Powers M. D. J. Phys. Chem., 1953, **57**, 336.
1487. Erämetsä O. Suomen kem. B, 1958, **31**, 237.
1488. Erämetsä O. Suomen kem. B, 1958, **31**, 241.
1489. Erämetsä O., Suomen kem. B, 1958, **31**, 246.
- 1489a. Erhard K. H. L., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **234**, 178.
1490. Eriksson K. B. S. Arkiv fys., 1958, **13**, 303.
1491. Eriksson K. B. S. Arkiv fys., 1958, **13**, 429.
- 1491a. Eriksson K. B. S., Johansson I. Arkiv fys., 1961, **19**, 235.
1492. Eriksson G., Hulthén E., Bengtsson E. Nova acta Regiae soc. Scient. upsalensis, Ser., IV, 1932, 8.
1493. Erlandsson G. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 579.
1494. Erlandsson G., Cox J. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 778.
1495. Erway N. D., Seifert R. L. J. Electrochem. Soc., 1951, **98**, 83.
- 1495a. Esterman I., Friedberg S. A., Goldman J. E. Phys. Rev., 1952, **87**, 582.
1496. Eucken A. Metallwirtschaft, 1936, **15**, 27.
1497. Eucken A. Metallwirtschaft, 1936, **15**, 63.
1498. Eucken A., Aherens H. Z. phys. Chem. B, 1934, **26**, 297.
1499. Eucken A., Bertram A. Z. phys. Chem. B, 1936, **31**, 361.
1500. Eucken A., D'Or L. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1932, 107.
1501. Eucken A., Hoffmann G. Z. phys. Chem. B, 1929, **5**, 442.
1502. Eucken A., Meyer J. Z. phys. Chem. B, 1929, **5**, 452.
1503. Eucken A., Parts A. Z. phys. Chem. B, 1933, **20**, 184.
1504. Eucken A., Sarstedt B. Z. phys. Chem. B, 1941, **50**, 143.
1505. Eucken A., Schröder E. Z. phys. Chem. B, 1938, **41**, 307.
1506. Euler J. Naturwissenschaften, 1952, **39**, 568.
1507. Evans B. L., Jaffe A. D. Chemical Revs., 1959, **58**, 515.
1508. Evans J. C. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1228.
1509. Evans J. C. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 934.
1510. Evans J. C., Bernstein H. J. Canad. J. Chem., 1955, **33**, 1792.
1511. Evans J. C., Bernstein H. J. Canad. J. Chem., 1956, **34**, 1127.
1512. Evans M. G., Warhurst E., Whittle E. J. Chem. Soc., 1950, 1524.
1513. Evans W. H., Jacobsen R., Munson T. R., Wagman D. D. J. Res. NBS, 1955, **55**, 83.
1514. Evans W. H., Munson T. R., Wagman D. D. J. Res. NBS, 1955, **55**, 147.
1515. Evans W. H., Prosen E. J., Wagman D. D. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. New York, 1959, 226.
1516. Evans W. H., Wagman D. D. J. Res. NBS, 1952, **49**, 141.
1517. Ewald R. Ann. Physik, 1914, **44**, 1213.
- 1517a. Ewing G. E., Thompson W. E., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 927.
1518. Eyster E. H. Phys. Rev., 1937, **51**, 1078.
1519. Fabricand B. P., Carlson R. O., Lee C. A., Rabi J. J. Phys. Rev., 1953, **91**, 1395.
1520. Fagerholm E. Arkiv mat. astr. fys. A, 1940, **27**, N.19.
1521. Faggiani D. Termotecnica, 1947, **1**, 108.
1522. Fajans K. Z. Elektrochem., 1925, **31**, 63.
1523. Fajans K., Barber S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2761.
1524. Fajans K., Ryschkewitsch E. Naturwissenschaften, 1924, **12**, 304.
1525. Falckenstein R. V. Z. phys. Chem., 1909, **68**, 270.
1526. Falckenstein R. V. Z. phys. Chem., 1910, **72**, 113.
1527. Fano L., Hubbel J. H., Beckett C. W. NACA, Tech. Note 3273, 1956.

1528. Farber M., Darnell A. J. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 172.
1529. Farkas L. *Z. Phys.*, 1931, **70**, 733.
1530. Farmer J. B., Henderson J. H. S., Lassing F. P., Marsden D. G. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 348.
1531. Farr T. D. Phosphorus — Properties of the Element and Some of its Compounds. Tennessee Valley Authority. Chem. Eng. Report No. 8, U. S. Government Printing Office, 1950.
1532. Fast J. D. *Philips Res. Repts.*, 1947, **2**, 382.
1533. Favero P. G., Mirri A. M., Baker J. G. *J. Chem. Phys.* 1959, **31**, 566.
- 1533a. Favero P., Mirri A. M., Baker J. G. *Nuovo cimento*, 1960, **17**, 740.
1534. Favero P. G., Mirri A. M., Gordy W. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1959, **4**, 290.
1535. Favero P. G., Mirri A. M., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 1534.
1536. Favre P. A., Silbermann J. T. *Ann. chim. phys.*, 1852, **36**, 5.
1537. Favre P. A., Silbermann J. T. *J. Chem. Soc.*, 1854, **6**, 234.
- 1537a. Fawcett F. S., Lipscomb R. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1509.
1538. Feast M. W. *Nature*, 1948, **162**, 214.
1539. Feast M. W. *Canad. J. Res. A*, 1950, **28**, 488.
1540. Feast M. W. *Proc. Phys. Soc. A*, 1950, **63**, 549.
1541. Feast M. W. *Proc. Phys. Soc. A*, 1950, **63**, 557.
1542. Feher F. *Z. Elektrochem.*, 1937, **43**, 663.
1543. Feher F. *Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Math. und allgem. Naturwiss.* 1939, **72**, 1778.
1544. Feher F., Hitzemann G. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1958, **294**, 71.
1545. Feiser J. *Metall und Erz*, 1929, **26**, 269.
1546. Feldman T., Romanko J., Welsh H. L. *Canad. J. Phys.*, 1955, **33**, 138.
1547. Feldman T., Romanko J., Welsh H. L. *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 737.
1548. Feldman T., Shepherd G. G., Welsh H. L. *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1425.
1549. Fenlon P. F., Cleveland F. F., Meister A. G. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1561.
- 1549a. Fenner C. N. *Amer. J. Sci.*, 1913, **36**, 331.
1550. Fenning R. W., Cotton F. T. *Proc. Roy. Soc. A*, 1933, **141**, 17.
1551. Fenning R. W., Wiffin A. C. *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, 1939, **238**, 149.
1552. Ferguson R. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 850.
1553. Ferigle S. M., Cleveland F. F., Boyer W. M., Bernstein R. B. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1073.
1554. Fermi E. *Z. Phys.*, 1924, **26**, 54.
1555. Fickett W., Cowan R. D. Values of Thermodynamic Functions to 12000° K for several Substances. U. S. Atomic Energy Commission LA-1727, 1954.
1556. Fickett W., Cowan R. D. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1349.
1557. Field F. H. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 793.
1558. Finbak C., Hassel O., Olanssen O. *J. Tidsskr. kjemi, bergves og metallurgi*, 1943, **3**, 13.
- 1558a. Finch A., Schlesinger H. I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3573.
1559. Fink J. L. *J. Franklin Inst.*, 1940, **229**, 201.
1560. Fink J. L. *J. Franklin Inst.*, 1947, **243**, 117.
1561. Finkelburg W., Schumacher H. J. *Z. phys. Chem., Bodenstein—Festband*, 1931, 704.
1562. Fiock E. F., Rodebush W. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2525.
1563. Fischer J. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1934, **219**, 1.
- 1563a. Fischer J. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1934, **219**, 367.
1564. Fischer W. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1931, **200**, 332.
1565. Fischer W., Jübermann O. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1938, **235**, 337.
1566. Fischer W., Rahlfs O. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1932, **205**, 37.
1567. Fischer W., Rahlfs O., Benze B. *Z. anorg. und allge. Chem.*, 1932, **205**, 1.
1568. Flood H., Tronstad L. *Kgl. norske vid. selskabs skr.*, 1936, **8**, 139.
1569. Florent R., Leach S. *J. phys. et radium*, 1952, **13**, 377.
1570. Flubacher P., Leadbetter A. L., Morrison J. A. *Philos. Mag.*, 1959, **4**, 273.
- 1570a. Foffani A., Zanon I., Giacometti G., Mazzucato U., Favaro G., Semerano G. *Nuovo cimento*, 1960, **16**, 861.
1571. Fogg P. G. T., Hanks P. A., Lambert J. D. *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **219**, 490.
1572. Fogg P. G. T., Lambert J. D. *Proc. Roy. Soc. A*, 1955, **232**, 537.
1573. Foley W. T., Giguere P. A. *Canad. J. Chem.*, 1951, **29**, 895.
1574. Foner S. N., Hudson R. L. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1608.
1575. Foner S. N., Hudson R. L. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1364.
1576. Foner S. N., Hudson R. L. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 602.

1577. Foner S. N., Hudson R. L. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 719.
1578. Foner S. N., Hudson R. L. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 442.
1579. Fontana B. J. U. S. Atomic Energy Commission, Report MDDC-542, 1946.
1580. Forcrand M. R. C. r. Acad. sci., 1907, **145**, 702.
1581. Forcrand M. R. Ann. chim. phys., 1908, **15**, 433.
1582. Forcrand M. R. Ann. chim. phys., 1911, **24**, 256.
1583. Forcrand M. C. r. Acad. sci., 1926, **182**, 1191.
- 1583a. Foster J. M., Boys S. F., Revs. Mod. Phys., 1960, **32**, 305.
1584. Foster L. M., Russell A. S., Cochran C. N. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2580.
1585. Fowler A., Bekker C. Proc. Roy. Soc. A, 1932, **136**, 28.
- 1585a. Fowler A., Strutt R. J. Proc. Roy. Soc. A, 1911, **86**, 111.
1586. Fowler A., Vaidya W. M. Proc. Roy. Soc. A, 1931, **132**, 310.
1587. Fowler C. A. Phys. Rev., 1941, **59**, 645.
1588. Fowler R. H., Guggenheim E. A. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1939.
1589. Fox G. G., Herzberg G. Phys. Rev., 1937, **52**, 638.
1590. Fox J. H. P., Lambert J. D. Proc. Roy. Soc. A, 1951, **210**, 557.
- 1590a. Fox R. E., Curran R. K. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 1595.
1591. Francis P. G., Mc Glashan M. L. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 593.
1592. Franck E. U., Spalthoff W. Z. phys. Chem. BDR, 1956, **8**, 255.
1593. Franck E. U., Spalthoff W. Z. Elektrochem., 1957, **61**, 348.
1594. Franck E. U., Wicke E. Z. Electrochem., 1951, **55**, 643.
1595. Frandsen M. J. Res. NBS, 1933, **10**, 35.
1596. Frank A., Clusius K. Z. phys. Chem. B, 1937, **36**, 291.
1597. Frankel W. Z. Elektrochem., 1913, **19**, 362.
1598. Franklin J. L., Dibeler V. K., Reese R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 298.
1599. Franklin J. L., Lumpkin H. E. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1023.
1600. Fredenhagen K. Z. anorg. und allgem. Chem., 1933, **210**, 210.
1601. Fredenhagen K. Z. anorg. und allgem. Chem., 1934, **218**, 161.
1602. Frederick K. J., Hildebrand J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1946.
1603. Fredrickson W. R., Hogan M. E. Phys. Rev., 1934, **46**, 454.
1604. Freitag W. O., Nixon E. R. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 109.
1605. Freudenberg K., Mecke R. Z. Phys., 1933, **81**, 465.
1606. Frerichs R. Z. Phys., 1926, **35**, 683.
1607. Fresenius W., Karweil J. Z. phys. Chem. B, 1939, **44**, 1.
1608. Frey H. M., Kistiakowsky G. B. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 6373.
- 1608a. Frey M. B., Gregory N. W. J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 1068.
1609. Freymann M. Ann. chimie, 1939, **11**, 11.
1610. Freymann R. C. r. Acad. sci., 1932, **194**, 1471.
1611. Freymark H. Ann. Physik, 1951, **8**, 221.
1612. Fricke R., Wullhorst B. Z. anorg. und allgem. Chem., 1932, **205**, 127.
1613. Fried F. Z. phys. Chem., 1926, **123**, 406.
1614. Friederich E., Sittig L. Z. anorg. und allgem. Chem. 1925, **143**, 293.
1615. Friedman A. S., Haar L. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 2051.
1616. Friedman A. S., White D., Johnston H. L. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 126.
1617. Friedman A. S., White D., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1310.
1618. Friedman L. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 477.
1619. Fristrom R. M. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1.
1620. Froome K. D. Proc. Roy. Soc. A, 1954, **223**, 195.
1621. Frost D. C., McDowell C. A. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **236**, 278.
1622. Frost D. C., McDowell C. A. Canad. J. Chem., 1958, **36**, 39.
1623. Frost D. C., McDowell C. A. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 1424.
1624. Fuchtbauer C., Bartels H. Z. Phys., 1921, **4**, 337.
1625. Fueki K., Higushi J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, 331.
1626. Fujioka Y., Wada T. Sci. Papers Inst Phys. Chem. Res. Tokyo, 1935, **27**, 210.
1627. Fumi F. G., Parr R. G. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1864.
1628. Funke G. W. Z. Phys., 1935, **96**, 787.
1629. Funke G. W. Z. Phys., 1936, **99**, 341.
1630. Funke G. W., Lindholm E. Z. Phys., 1937, **106**, 518.
1631. Funke J., Simons C. F. E. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1935, **38**, 142.
- 1631a. Furby E., Wilkinson K. L. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, **14**, 123.

1632. Furukawa G. T., Douglas T. B., McCoskey R. E., Ginnings D. C. *J. Res. NBS*, 1956, **57**, 67.
1633. Furukawa G. T., McCoskey R. E., King G. J. *J. Res. NBS*, 1951, **47**, 256.
1634. Furukawa G. T., McCoskey R. E., Reilly M. L. *J. Res. NBS*, 1953, **51**, 69.
1635. Furukawa G. T., McCoskey R. E., Reilly M. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4339.
1636. Fuson N., Randall H. M., Dennison D. M. *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 982.
1637. Gage D. M., Barker E. F. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 455.
1638. Gailar N. M. *Dissert. Abstr.*, 1958, **19**, 839.
1639. Gailar N. M., Plyler E. K. *J. Res. NBS*, 1952, **48**, 392.
1640. Gailar N. M., Plyler E. K. *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 586.
1641. Gajewski Z. *Roczn. chem.*, 1952, **26**, 113.
1642. Gale H. G., Monk G. S. *Astrophys. J.*, 1929, **69**, 77.
1643. Gallagher J. J., Bedard F. D., Johnson C. M. *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 729.
1644. Gallagher J. J., Johnson C. M. *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1727.
1645. Gallagher J. J., King W. C., Johnson C. M. *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1551.
1646. Galloway W. S., Barker E. F. *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 88.
1647. Gallup G. A. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 716.
1648. Gallup G. A. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1252.
1649. Ganswein P., Mecke R. *Z. Phys.*, 1936, **99**, 189.
1650. Garg S. N. *Indian J. Phys.*, 1949, **23**, 161.
1651. Garing J. S. *Dissert. Abstr.*, 1958, **19**, 839.
1652. Garing J. S., Nielsen H. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1958, **44**, 467.
1653. Garing J. S., Nielsen H. H., Rao K. N. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1959, **3**, 496.
1654. Garrett A. B., Vellenge S., Fontana C. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 367.
1655. Garton W. R. S. *Proc. Phys. Soc. A*, 1953, **66**, 848.
- 1655a. Garton W. R. S., Codling K. *Proc. Phys. Soc.*, 1960, **75**, 87.
- 1655b. Garwin D., Broida H. P., Kostkowski H. J. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 880.
1656. Gáspár R., Csavizsky P. *Acta phys. Acad. scient. hung.*, 1955, **5**, 65.
1657. Gasselin V. *Ann. chim. phys.*, 1894, **3**, 5.
- 1657a. Gates D. S., Thodos G. *A. J. Ch. E. Journal*, 1960, **6**, 50.
1658. Gates D. U. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 393.
1659. Gaunt J. *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 1122.
1660. Gaviola E., Wood R. W. *Philos. Mag.*, 1928, **6**, 1191.
1661. Gaydon A. G. *Nature*, 1943, **151**, 167.
1662. Gaydon A. G. *Proc. Phys. Soc. A*, 1944, **56**, 85.
1663. Gaydon A. G. *Proc. Phys. Soc. A*, 1944, **56**, 95.
1664. Gaydon A. G. *Proc. Phys. Soc. A*, 1944, **56**, 160.
1665. Gaydon A. G. *Proc. Phys. Soc. A*, 1946, **58**, 525.
1666. Gaydon A. G. *Spectroscopy and combustion on theory*. London, 1948.
1667. Gaydon A. G. *Disc. Faraday Soc.*, 1951, **10**, 108.
1668. Gaydon A. G. *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*. London, 1953.
1669. Gaydon A. G. *Proc. Roy. Soc. A*, 1955, **231**, 437.
1670. Gaydon A. G. *Mem. Soc. roy. sci. Liège*, 1957, **18**, 507.
- 1670a. Gaydon A. G., Spokes G. N., Van Suchtelen J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1960, **256**, 323.
1671. Gaydon A. G., Whittingham G. *Proc. Roy. Soc. A*, 1947, **189**, 313.
1672. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. *Proc. Phys. Soc. A*, 1951, **64**, 310.
1673. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **213**, 366.
1674. Gayler M. L. *Nature*, 1938, **142**, 478.
- 1674a. Gebbie H. A., Stone H. W., Walshaw C. D. *Nature*, 1960, **187**, 765.
1675. Gee G. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 515.
- 1675a. Geller R. T., Bunting E. N. *J. Res. NBS*, 1943, **31**, 255.
- 1675b. Geller R. T., Jaworsky R. I. *J. Res. NBS*, 1945, **34**, 395.
1676. Geller S., Thurmond C. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5285.
1677. Gelles E. *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1158.
1678. Gelles E., Pitzer K. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5259.
- 1678a. Gemaux C. T., Walters W. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6196.
1679. Genzel L. *Z. Phys.*, 1956, **144**, 311.
1680. Genzel L., Eckhardt W. *Z. Phys.*, 1954, **139**, 592.
1681. Gerding H. *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1949, **46**, 118.
1682. Gerding H., Brederode H., Decker H. C. J. *Recueil trav. chim.*, 1942, **61**, 549.

1683. Gerding H., Decker H. C. J. *Revue trav. chim.*, 1945, **64**, 191.
1684. Gerding H., Lecomte J. *Physica*, 1939, **6**, 737.
1685. Gerding H., Nijveld W. J., Muller G. J. *Z. phys. Chem. B*, 1937, **35**, 193.
1686. Gerding H., Smit E. *Z. phys. Chem. B*, 1941, **50**, 171.
1687. Gerhard S. L., Dennison D. M. *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 197.
1688. Gerö L. *Z. Phys.*, 1936, **99**, 52.
1689. Gerö L. *Z. Phys.*, 1936, **100**, 374.
1690. Gerö L. *Z. Phys.*, 1936, **101**, 311.
1691. Gerö L. *Z. Phys.*, 1938, **109**, 204.
1692. Gerö L. *Z. Phys.*, 1938, **109**, 210.
1693. Gerö L. *Z. Phys.*, 1938, **109**, 216.
1694. Gerö L. *Physica*, 1940, **7**, 155.
1695. Gerö L. *Z. Phys.*, 1941, **118**, 27.
1696. Gerö L., Fonó C. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 345.
1697. Gerö L., Herzberg G., Schmid R. *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 467.
1698. Gerö L., Lörinczi K. *Z. Phys.*, 1939, **113**, 449.
1699. Gerö L., Schmid R. *Z. Phys.*, 1940, **116**, 598.
1700. Gerö L., Schmid R. *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 533.
1701. Gerö L., Schmid R., Szily F. *Physica*, 1944, **11**, 144.
1702. Gerö L., Szabo F. *Ann. Physik*, 1939, **35**, 597.
1703. Gesser H., Steacie E. W. R. *Canad. J. Chem.*, 1956, **34**, 113.
1704. Geuter P. *Z. wiss. Photogr.*, 1907, **7**, 1.
1705. Ghosh P. N., Ball G. N. *Z. Phys.*, 1931, **71**, 362.
1706. Ghosh P. N., Datta A. C. *Z. Phys.*, 1934, **87**, 500.
1707. Ghosh S. N., Trambarulo P., Gordy W. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 605.
1708. Ghosh S., Trambarulo R., Gordy W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 308.
1709. Giaque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4816.
1710. Giaque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 507.
1711. Giaque W. F., Archibald R. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 561.
1712. Giaque W. F., Ashley M. F. *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 81.
1713. Giaque W. F., Clayton J. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4875.
- 1713a. Giaque W. F., Egan C. J. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 45.
1714. Giaque W. F., Johnston H. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2300.
1715. Giaque W. F., Jons W. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 120.
1716. Giaque W. F., Kemp J. D. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 40.
1717. Giaque W. F., Meads P. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1897.
- 1717a. Giaque W. F., Ott J. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2689.
1718. Giaque W. F., Overstreet R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1731.
- 1718a. Giaque W. F., Ruehrwein R. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2626.
1719. Giaque W. F., Stephenson C. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1389.
1720. Giaque W. F., Stont J. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1144.
1721. Giaque W. F., Wieber R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 101.
1722. Giaque W. F., Wieber R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2193.
1723. Giaque W. F., Wieber R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1441.
1724. Gibian T. G., McKinney D. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1431.
1725. Gibson G., Heitler W. *Z. Phys.*, 1928, **49**, 465.
1726. Gibson G. E., Ramsperger R. C. *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 598.
- 1726a. Giddings L. E., Innes K. K. *Abstracts of Papers, 137-th Meeting Amer. Chem. Soc. Cleveland, Ohio, April 5-14, 1960.*
17266. Giddings L. E., Innes K. K. *J. Molecul. Spectroscopy*, 1961, **6**, 528.
1727. Giguere P. A. *Trans. Roy. Soc. Canada, Sec. III*, 1941, **35**, 1.
1728. Giguere P. A. *Canad. J. Res. NBS, B*, 1950, **28**, 485.
1729. Giguere P. A. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 88.
1730. Giguere P. A. *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 1161.
1731. Giguere P. A. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 2085.
1732. Giguere P. A., Bain O. *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 340.
1733. Giguere P. A., Harvey K. B. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 373.
1734. Giguere P. A., Harvey K. B. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1959, **3**, 36.
1735. Giguere P. A., Liu J. D. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 136.
1736. Giguere P. A., Liu J. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6477.

1737. Giguere P. A., Liu J. D., Dugdale J. S., Morrison J. A. *Canad. J. Chem.* 1954, **32**, 117.
1738. Giguere P. A., Morissette B. G., Olmos A. W., Knop O. *Canad. J. Chem.*, 1955, **33**, 804.
1739. Giguere P. A., Schomaker V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2025.
1740. Giguere P. A., Secco E. A. *J. phys. et radium*, 1954, **15**, 508.
1741. Gilbert C. *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 619.
1742. Gilbert D. A., Roberts A., Grisword P. A. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1723.
1743. Gilbert L. F., Levi M. *J. Chem. Soc.*, 1929, 527.
1744. Gilbert R. L., Piotrowski E. A., Dowling J. M., Cleveland F. F. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1633.
- 1744a. Gilbert R. L., Piotrowski E. A., Dowling J. M., Cleveland F. F. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1872.
1745. Gilles P. W., Margrave J. L. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 381.
1746. Gillespie L., Fraser L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2260.
1747. Gillespie R. J., Nyholm R. S. *Quart. Rev.*, 1957, **11**, 339.
1748. Gillette R. H., Eyster E. H. *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1113.
1749. Gilliam O. R., Edwards H. D., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1014.
1750. Gilliam O. R., Johnson C. M., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 140.
1751. Ginnings D. C., Corruccini R. J. *J. Res. NBS*, 1947, **38**, 593.
1752. Ginnings D. C., Douglas T. B., Ball A. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1236.
1753. Ginnings D. C., Furukawa G. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 522.
1754. Ginsburg N. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1052.
1755. Giorgio V. E., Robinson G. W. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1678.
1756. Giran H. *Ann. chim. phys.*, 1903, **30**, 203.
1757. Giulotto L. *Nuovo cimento*, 1941, **18**, 367.
1758. Glascock B. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 1222.
1759. Glatt N., Adams R. A., Johnston H. L. Ohio State University Research Foundation Tech. Report N. 316—8, 1953.
1760. Glockler G. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 600.
1761. Glockler G. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 602.
1762. Glockler G. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 604.
1763. Glockler G. *Annual Rev. Phys. Chem.*, 1952, **3**, 157.
1764. Glockler G. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1242.
1765. Glockler G. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 129.
1766. Glockler G. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 159.
- 1766a. Glockler G. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 31.
1767. Glockler G. *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 828.
1768. Glockler G., Bachmann J. H. *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 970.
1769. Glockler G., Bachmann J. H. *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 669.
1770. Glockler G., Bachmann J. H. *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1273.
1771. Glockler G., Edgell W. F. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 224.
1772. Glockler G., Edgell W. F. *Industr. and Engng. Chem.*, 1942, **34**, 532.
1773. Glockler G., Edgell W. F., Leader G. R. *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 897.
1774. Glockler G., Leader G. R. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 278.
1775. Glockler G., Leader G. R. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 382.
1776. Glockler G., Leader G. R. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 553.
1777. Glockler G., Leader G. R. *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 125.
1778. Glockler G., Leader G. R. *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 699.
1779. Glockler G., Morell C. E. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 15.
1780. Glockler G., Morell C. E. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 20.
1781. Glockler G., Renfrew M. M. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 170.
1782. Glockler G., Renfrew M. M. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 409.
1783. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auflage, 1928—1960.
1784. Gockel H. *Z. phys. Chem. B*, 1935, **29**, 79.
1785. Goff J. A., Gratch S. *Heat, Piping and Air Condit.*, 1946, **18**, 125.
1786. Goff J. A., Gratch S. *Trans. ASME*, 1950, **72**, 741.
1787. Goff J. A., Gratch S., van Voorhis S. W. *Trans. ASME*, 1950, **72**, 725.
1788. Goig S. C. r. *Acad. sci.*, 1926, **189**, 236.
1789. Goig S. *An. Real soc. esp. fís. y quim.*, Ser. A., 1929, **27**, 315.
1790. Goldberg L., Mohler O. C., Mc Math R. R., Pierce A. K. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1848.
1791. Goldberg L., Müller E. A. *Astrophys. J.*, 1953, **118**, 397.
1792. Golden S., Wentink T., Hillger R., Strandberg M. W. P. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 92.

- 1792a. Goldfarb T. D., Pimentel G. C. J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 1865.
- 1792b. Goldfarb T. D., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 105.
1793. Goldfinger P., Waelbroeck F. Bull. Soc. chim. belges, 1953, **62**, 545.
1794. Golding B. H., Sage B. H. Industr. and Engng. Chem., 1951, **43**, 161.
1795. Goldstein J. H., Bragg J. K. Phys. Rev., 1949, **75**, 1453.
- 1795a. Goodeve C. F., Katz S. Proc. Roy. Soc. A, 1939, **172**, 432.
1796. Goodeve C. F., Taylor A. W. C. Proc. Roy. Soc. A, 1935, **152**, 221.
1797. Goodlett V. W., Innes K. K. Nature, 1959, **183**, 243.
1798. Gora E. K. Phys. Rev., 1955, **99**, 666.
- 1798a. Gora E. K. J. Molec. Spectrosc., 1959, **3**, 78.
1799. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1933, **1**, 308.
1800. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 65.
1801. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 259.
1802. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 65.
1803. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 259.
1804. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 336.
1805. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 100.
1806. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 678.
1807. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 30.
1808. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 358.
1809. Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 219.
1810. Gordon A. R. Mech. Engng., 1941, **63**, 126.
1811. Gordon A. R., Barnes C. J. Phys. Chem., 1932, **36**, 1143.
1812. Gordon A. R., Barnes C. J. Phys. Chem., 1932, **36**, 2292.
1813. Gordon A. R., Barnes C. Trans. Roy. Soc., Canada, Ser. III, 1932, **26**, 171.
1814. Gordon A. R., Barnes C. J. Chem. Phys., 1933, **1**, 297.
1815. Gordon A. R., Barnes C. J. Chem. Phys., 1933, **1**, 692.
1816. Gordon J. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 889.
1817. Gordon J. S. A. R. S. Journal, 1959, **29**, 455.
- 1817a. Gordon J. S. J. Chem. and Eng. Data, 1961, **6**, 390.
1818. Gordon J. S., Goland D. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 1223.
1819. Gordon R. D., King G. W. Canad. J. Phys., 1961, **39**, 252.
1820. Gordy W. Revs. Mod. Phys., 1948, **20**, 668.
1821. Gordy W. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1952, **55**, 774.
1822. Gordy W. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1953, **50**, 114.
1823. Gordy W. J. phys. et radium, 1954, **15**, 521.
1824. Gordy W., Burrus C. A. Phys. Rev., 1954, **93**, 419.
1825. Gordy W., Simmons J. W., Smith A. G. Phys. Rev., 1948, **74**, 243.
1826. Gorin E. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 256.
1827. Gorski R. A., Miller J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 550.
1828. Goubean J. Z. phys. Chem. B, 1936, **34**, 432.
1829. Goubean J. Z. phys. Chem. B, 1940, **45**, 237.
1830. Goubean J., Bues W., Kampmann E. W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, **283**, 123.
1831. Goubean J., Hummel D. Z. phys. Chem., 1959, **20**, 15.
1832. Goubean J., Klemm W. Z. phys. Chem. B, 1937, **36**, 362.
1833. Goubean J., Warneke R. Z. anorg. und allgem. Chem., 1949, **138**, 233.
1834. Goupil R., Herman R. Ann. astrohys., 1953, **16**, 444.
1835. Goypiro M., Mathieu J.-P. C. r. Acad. sci., 1956, **242**, 3056.
1836. Grabner L., Hughes V. Phys. Rev., 1950, **79**, 819.
1837. Gradstein S. Z. phys. Chem. B, 1933, **22**, 384.
1838. Grady H. K., Cross P. C., King G. W. Phys. Rev., 1949, **75**, 1450.
1839. Grahl E. R. Petrol. Process., 1953, **8**, 562.
1840. Grandmontagne R., Eido R. C. r. Acad. sci., 1959, **249**, 366.
1841. Granier-Mayence J., Romand J., Robin S. J. phys. et radium, 1954, **15**, 423.
1842. Gratch S. Trans. ASME, 1948, **70**, 631.
1843. Gratch S. Trans. ASME, 1949, **71**, 897.
1844. Gray B. F. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 1252.
1845. Gray L., Style D. Proc. Roy. Soc. A, 1930, **126**, 603.
1846. Gray P. Trans. Faraday Soc., 1959, **55**, 408.
1847. Gray P., Waddington T. C. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **235**, 106.
1848. Gray P., Waddington T. C. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **235**, 481.
1849. Gray P., Waddington T. C. Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, 901.
1850. Green G. W., Lew H. Canad. J. Phys., 1960, **38**, 482.
1851. Green F. T., Randall S. P., Margrave J. L. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. New York, 1959, 222.

- 1851a. Green J. W., Poland D. E., Margrave J. L. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 35.
- 1851b. Green M., Linnett J. W. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 1.
1852. Greenwood H. C. *Z. phys. Chem.*, 1911, **76**, 484.
1853. Gregory N. W., Mohr R. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2142.
1854. Grenat H. *C. r. Acad. sci.*, 1931, **192**, 1553.
1855. Grenat H., Herman L., Herman R., Weniger S. *Rev. optique*, 1959, **38**, 134.
1856. Grenier-Besson M. L. *Cahiers phys.*, 1956, N.69, 44.
1857. Grenier-Besson M. L., Amat G. *C. r. Acad. sci.*, 1954, **238**, 2067.
1858. Grenier-Besson M. L., Amat G. *Nuovo cimento*, 1955, **2**, Suppl. **3**, 697.
1859. Griffel M. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1908.
1860. Griffel M., Vest R. W., Smith J. F. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1267.
1861. Gronow H. E., Schwiete H. E. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1933, **216**, 185.
1862. Gropsian Z., Murarescu M. *Studii si cercetari stiint. Acad. RPR. Baza, Timisoara. Ser. stiinte chim.*, 1956, **3**, 67.
- 1862a. Gross P. *Bull. Chem. Thermod.*, 1960, **3**, 14.
1863. Gross P., Campbell C. S., Kent P. J. C., Levi D. L. *Disc. Faraday Soc.*, 1948, No. **4**, 206.
1864. Gross P., Hayman C., Levi D. L. *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 477.
1865. Grossweiner L. J., Seifert R. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2701.
1866. Grube B., Speidel H. *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 339.
1867. Grube B., Speidel H. *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 341.
1868. Grundström B. *Nature*, 1936, **137**, 108.
1869. Grundström B. *Z. Phys.*, 1936, **99**, 595.
1870. Guareschi P. *Atti Accad. lique sci. lettere (Pavia)*, 1953, **10**, 81.
1871. Gucker F. T., Schminke K. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1013.
1872. Guenebaut H. *Bull. Soc. chim. France*, 1959, N.6, 962.
- 1872a. Guenebaut H., Pannetier G. *C. r. acad. sci.*, 1960, **250**, 3613.
- 1872b. Guenebaut H., Pannetier G., Goudmand P. *C. r. Acad. sci.*, 1960, **251**, 1166.
1873. Guenther A. H. *Dissert. Abstr.*, 1957, **17**, 2840.
- 1873a. Guenther A. H. *Spectrochim. acta*, 1959, **761**.
- 1873b. Guenther A. H. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1095.
1874. Guenther A. H., Wiggins T. A., Rank D. H. *Spectrochim. acta*, 1957, **10**, 225.
1875. Guenther A. H., Wiggins T. A., Rank D. H. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 682.
1876. Guerin H., Bastick M., Bastick J., Adam-Gironne J. *C. r. Acad. sci.*, 1949, **228**, 87.
1877. Guggenheim E. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 97.
1878. Guggenheim E. A. *Revs. Pure and Appl. Chem.*, 1953, **3**, 1.
1879. Guggenheim E. A., McGlashan M. L. *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, **206**, 448.
1880. Guggenheimer K. M. *Proc. Phys. Soc. A*, 1946, **58**, 456.
1881. Guillery M. *Z. Phys.*, 1927, **42**, 112.
1882. Guilotto L., Caldriola P. *Z. phys. Chem. B*, 1941, **49**, 34.
1883. Gulbransen E. A., Andrew K. F. *J. Electrochem. Soc.*, 1950, **97**, 383.
1884. Guldberg C. M. *Z. phys. Chem.*, 1890, **5**, 374.
1885. Gullikson G. W., Nielsen J. R. *J. Molecul. Spectrosc.* 1957, **1**, 158.
1886. Gullikson C. W., Nielsen J. R., Stair A. T. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1957, **1**, 151.
1887. Gunn S. R., Green L. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 4782.
1888. Gunn S. R., Green L. G. *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 61.
- 1888a. Gunn S. R., Green L. G., Von Egidy A. I. *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1787.
1889. Günther P. *Ann. Physik*, 1916, **51**, 828.
1890. Günther P. *Ann. Physik*, 1920, **63**, 476.
1891. Günther P., Wassmuth E., Schryver L. A. *Z. phys. Chem. A*, 1932, **158**, 297.
1892. Gunther P., Wekua K. *Z. phys. Chem. A*, 1931, **154**, 193.
1893. Guntzsch A. *Z. Phys.*, 1934, **87**, 312.
1894. Guntzsch A. *Z. Phys.*, 1935, **93**, 534.
1895. Guntzsch A. *Z. Phys.*, 1937, **104**, 584.
1896. Guntzsch A. *Z. Phys.*, 1937, **107**, 420.
1897. Guntzsch A. *Dissertation*, Stockholm, 1939.
1898. Guntz A. *Ann. chim. phys.*, 1884, **3**, 5.
1899. Guntz A. *C. r. Acad. sci.*, 1884, **98**, 820.
1900. Guntz A. *C. r. Acad. sci.*, 1896, **123**, 694.
1901. Guntz A., Benoit F. *Ann. chimie*, 1923, **20**, 5.
1902. Guthrie G. B., Scott D. W., Waddington G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1488.
- 1902a. Gutowsky H. S. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1683.
1903. Gutowsky H. S., Hoffman C. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5751.

- 1903a. Gutowsky H. S., Karplus M., Grant D. M. J. Chem., Phys., 1959, **31**, 1273.
1904. Gutowsky H. S., Liehr A. D. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1652.
1905. Gutowsky H. S., Petersen E. M. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 564.
1906. Guye P. A. J. chim. phys et phys.-chim. biol., 1919, **17**, 141.
1907. Guye P. A., Batuecas T. Helv. chim. acta, 1922, **5**, 532.
- 1907a. Gwinn W. D., Tolles W. M. Bull. Amer. Phys. Soc., 1961, **6**, 152.
1908. Haar D. Phys. Rev., 1946, **70**, 222.
1909. Haar L., Bradley J. C., Friedman A. S. J. Res. NBS, 1955, **55**, 285.
1910. Haar L., Friedman A. S. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 869.
1911. Haas M. E., Stegeman G. J. Phys. Chem., 1932, **36**, 2127.
1912. Haber F., Kerschbaum F. Z. Elektrochem., 1914, **20**, 296.
1913. Haber F., Tamaru S., Oeholm L. W. Z. Elektrochem., 1915, **21**, 206.
1914. Haber F., Weiss J. Proc. Roy. Soc. A, 1934, **147**, 332.
1915. Haber F., Zisch W. Z. Phys., 1922, **9**, 302.
1916. Haber G. Naturwissenschaften, 1931, **19**, 450.
1917. Habgood H. W., Schneider W. G. Canad. J. Chem., 1954, **32**, 98.
1918. Hackspill M. L. Ann. chim. phys., 1913, **28**, 613.
1919. Hadni A. C. r. Acad. sci., 1953, **236**, 1761.
1920. Hadni A. J. phys. et radium, 1954, **15**, 417.
1921. Hadni A. C. r. Acad. sci., 1955, **240**, 1702.
1922. Hadni A. C. r. Acad. sci., 1955, **240**, 1983.
1923. Haeflake J. M. A., Scheffer F. E. C. Recueil trav. chim., 1926, **45**, 191.
1924. Haeusler C. C. r. Acad. sci., 1955, **240**, 507.
1925. Haeusler C. C. r. Acad. sci., 1956, **242**, 311.
1926. Haeusler C., Barchewitz P. C. r. Acad. sci., 1958, **246**, 3040.
1927. Hagenbach A., Lüthy W. P. Naturwissenschaften, 1924, **12**, 1183.
1928. Hagstrum H. D. Phys. Rev., 1947, **72**, 947.
1929. Hagstrum H. D. Revs. Mod. Phys., 1951, **23**, 185.
1930. Hagstrum H. D. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1178.
1931. Hainer R. M., King G. W. J. Chem. Phys., 1947, **15**, 89.
1932. Halford J. C., Anderson L. C., Kissin G. H. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 927.
1933. Halford J. O., Miller G. A. J. Phys. Chem., 1957, **61**, 1536.
1934. Hlal N. A., Ibele W. E. Univ. Minn. Inst. Technol. Eng., Expt. Sta. Techn. Paper, No. 85, 1951.
1935. Hall N. A., Ibele W. E. Trans. ASME, 1954, **76**, 1039.
1936. Hamada H. Philos. Mag., 1937, **23**, 25.
1937. Hamann S. D., Lambert J. A. Austral. J. Chem., 1954, **7**, 1.
1938. Hamann S. D., Lambert J. A., Thomas R. B. Austral. J. Chem., 1955, **8**, 149.
1939. Hamann S. D., McManamey W. J., Pearce J. F. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 351.
1940. Hamann S. D., Pearce J. F. Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 101.
1941. Hamilton W. C., Hedberg K. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5529.
1942. Hammel E. F. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 228.
1943. Hammerl H. C. r. Acad. sci., 1880, **90**, 312.
1944. Hampson G. C., Stosick A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1814.
1945. Hansler R. L., Oetjen R. A. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1340.
1946. Hanson G. P. Phys. Rev., 1935, **48**, 476.
1947. Hanson H., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 591.]
1948. Haranath P. B. V., Rao P. T. Indian J. Phys., 1955, **29**, 205.
1949. Haranath P. B. V., Rao P. T. Current Sci., 1956, **25**, 151.
1950. Haranath P. B. V., Rao P. T. Current Sci., 1956, **25**, 184.
1951. Haranath P. B. V., Rao P. T. Current Sci., 1956, **25**, 256.
1952. Haranath P. B. V., Rao P. T. Indian J. Phys., 1957, **31**, 156.
1953. Haranath P. B. V., Rao P. T. Indian J. Phys., 1957, **31**, 175.
1954. Haranath P. B. V., Rao P. T. Indian J. Phys., 1957, **31**, 368.
1955. Haranath P. B. V., Rao P. T. J. Molecul. Spectrosc., 1958, **2**, 428.
- 1955a. Haranath P. B. V., Rao T. A. P. Indian J. Phys., 1960, **34**, 123.
1956. Hardy J. D., Barker E. F., Dennison D. M. Phys. Rev., 1932, **42**, 279.
- 1956a. Harmoni M. D., Myers R. J., Schöen L. J., Lide L. R., Mann D. E. J. Chem. Phys., 1961, **35**, 1129.
1957. Harrington R. E. Dissertation Berkeley, University of California, 1942.
1958. Harris L., King G. W., Benedict W. S., Pearce R. W. B. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 765.

1959. Harris R. L., Wood R. E., Ritter H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3151.
1960. Harrison R. H., Kobe K. A. Chem. Engng. Progr., 1953, **49**, 349.
1961. Hartley K., Pritchard H., Skinner H. Trans. Faraday Soc., 1950, **46**, 1019.
1962. Hartley K., Pritchard H., Skinner H. Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 254.
1963. Hartley W. N. Philos. Trans. A, 1894, **185**, 161.
1964. Hartley W. N., Ramage H. Trans. Roy. Soc. (Dublin), 1901, **7**, 339.
1965. Harteck P. Z. phys. Chem., 1928, **134**, 1.
1966. Hartmann H., Glieman N. G. Z. phys. Chem. BDR, 1958, **15**, 108.
1967. Hartmann H., Schneider R. Z. anorg. und allgem. Chem., 1929, **180**, 275.
1968. Hartmann H., Schneider R. Z. anorg. und allgem. Chem., 1929, **180**, 277.
1969. Harvay A., Bell H. Proc. Phys. Soc., 1935, **47**, 415.
1970. Harvey A., Jenkins F. A. Phys. Rev. 1932, **35**, 789.
1971. Harvey R. B., Baker S. H. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 2840.
1972. Harvey R. B., Baker S. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 859.
1973. Hatcher J. B., Yost D. M. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 992.
1974. Haupt R. F., Teller E. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 925.
1975. Hautefeuille P. C. r. Acad. sci., 1867, **64**, 608.
1976. Havliček J., Miškovský L. Helv. phys. acta, 1936, **9**, 161.
1977. Hawes J., Mackenzie A. E., Raw C. J. G. J. South African Chem. Inst., 1955, **8**, 25.
1978. Hawkins N. J., Cohen V. W., Koski W. S. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 528.
1979. Hechter O., Polleri A., Lester G., Gregor H. P. J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 3798.
1980. Hedberg K. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 509.
1981. Hedberg K., Badger R. M. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 508.
1982. Heidenreich F. Z. Phys., 1935, **97**, 277.
1983. Heimgartner R. Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1952, **18**, 241.
1984. Heise M., Wieland K. Helv. chim. acta, 1951, **34**, 2182.
1985. Hempel W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1901, **14**, 865.
1986. Hemptinne M. Trans. Faraday Soc., 1946, **42**, 5.
1987. Hemptinne M., Charette J. Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1953, **39**, 622.
1988. Hemptinne M., Jungers J. C., Delfosse J. M. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 319.
1989. Hendrie J. M. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1503.
1990. Henglein F. A. Z. anorg. und allgem. Chem., 1922, **123**, 137.
1991. Henri V., Wolff F. J. phys. et radium, 1929, **10**, 81.
1992. Henri V., Wurmser R. C. r. Acad. sci., 1913, **157**, 126.
- 1992a. Henrich L. R. Astrophys. J., 1950, **111**, 209.
1993. Hepler L. G., Jolly W. L., Latimer W. M. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 2809.
1994. Hepner G., Herman L. Ann. géophys., 1957, **13**, 242.
1995. Herbig G. H. Astrophys. J., 1949, **109**, 109.
1996. Herczog A., Wieland K. Helv. phys. acta, 1950, **23**, 432.
1997. Herman L. Ann. phys., 1939, **11**, 548.
- 1997a. Herman L., Felenbock P., Herman R. J. phys. et radium, 1961, **22**, 83.
1998. Herman R. C. C. r. Acad. sci., 1946, **223**, 281.
1999. Herman R. C. Nature, 1946, **157**, 843.
2000. Herman R. C., Hermann L. Ann. astrophys., 1942, **5**, 71.
2001. Herman R. C., Herman L. J. phys. et radium, 1946, **7**, 203.
2002. Herman R. C., Herman L. C. r. Acad. sci., 1949, **229**, 931.
2003. Herman R. C., Herman L. J. phys. et radium, 1949, **10**, 132.
2004. Herman R. C., Herman L. C. r. Acad. sci., 1954, **238**, 664.
2005. Herman R. C., Hornbeck G. A. Astrophys. J., 1953, **118**, 214.
2006. Herman R. C., Weniger C. C. r. Acad. sci., 1950, **230**, 940.
- 2006a. Herman R., Weniger C. C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 928.
2007. Herman-Montagne R. Ann. phys., 1945, **20**, 241.
2008. Hermann G. Z. phys. Chem. B, 1937, **35**, 298.
2009. Herndon J. A., Nielsen A. H., Fletcher W. H. Phys. Rev., 1955, **99**, 1624.
2010. Herreng P. Rev. optique, 1936, **15**, 413.
2011. Herrmann G. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 2093.
- 2011a. Herron J. T., Dibeler V. H. J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 1555.
- 2011b. Herron J. T., Dibeler V. H. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 1595.

- 2011b. Herron J. T., Dibelier V. H. J. Chem. Phys., 1961, **35**, 747.
2012. Herschberger W. D. J. Appl. Phys., 1946, **17**, 495.
2013. Herzberg G. Ann. Physik, 1928, **86**, 189.
2014. Herzberg G. Nature, 1930, **126**, 131.
2015. Herzberg G. Ann. Physik, 1932, **15**, 677.
2016. Herzberg G. Naturwissenschaften, 1932, **20**, 577.
2017. Herzberg G. Astrophys. J., 1942, **96**, 314.
2018. Herzberg G. Revs. Mod. Phys., 1942, **14**, 195.
2019. Herzberg G. Phys. Rev., 1946, **70**, 762.
2020. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2-d ed. Toronto—New York—London, 1950.
2021. Herzberg G. Canad. J. Res. A, 1950, **28**, 144.
2022. Herzberg G. Nature, 1950, **166**, 563.
2023. Herzberg G. Canad. J. Phys., 1952, **30**, 185.
2024. Herzberg G. Canad. J. Phys., 1953, **31**, 657.
2025. Herzberg G. Mem. Soc. roy. sci. Liège, 1955, **15**, 291.
2026. Herzberg G. Proc. Chem. Soc., 1959, 116.
- 2026a. Herzberg G. Angew. Chemie., 1960, **72**, 461.
- 2026b. Herzberg G. Proc. Roy. Soc. A, 1961, **262**, 291.
2027. Herzberg G., Franz K. Z. Phys., 1932, **76**, 720.
2028. Herzberg G., Herzberg L. Canad. J. Res. B, 1949, **27**, 332.
2029. Herzberg G., Herzberg L. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1551.
2030. Herzberg G., Herzberg L. J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, 1037.
2031. Herzberg G., Herzberg L., Milne G. G. Canad. J. Res. A, 1940, **18**, 139.
2032. Herzberg G., Howe L. L. Canad. J. Phys. 1959, **37**, 636.
2033. Herzberg G., Hugo T. J. Canad. J. Phys., 1955, **33**, 757.
2034. Herzberg G., Hushley W. Canad. J. Res. A, 1941, **19**, 127.
2035. Herzberg G., Innes K. K. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 842.
2036. Herzberg G., Lagerquist A., Miescher E. Canad. J. Phys., 1956, **34**, 622.
- 2036a. Herzberg G., Monfils A. J. Molecul. Spectrosc., 1960, **5**, 482.
2037. Herzberg G., Mundie L. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 263.
2038. Herzberg G., Phillips J. G. Astrophys. J., 1948, **108**, 163.
2039. Herzberg G., Ramsay D. A. Disc. Faraday Soc., 1950, **9**, 80.
2040. Herzberg G., Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 347.
2041. Herzberg G., Ramsay D. A. Disc. Faraday Soc., 1953, **14**, 11.
2042. Herzberg G., Ramsay D. A. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **233**, 34.
2043. Herzberg G., Rao K. N. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1099.
2044. Herzberg G., Reid C. Disc. Faraday Soc., 1950, N 9, 92.
2045. Herzberg G., Shoosmith J. Canad. J. Phys., 1956, **34**, 523.
2046. Herzberg G., Shoosmith J. Nature, 1959, **183**, 1801.
2047. Herzberg G., Spinks J. W. T. Z. Phys., 1934, **89**, 474.
2048. Herzberg G., Spinks J. W. Z. T. Phys., 1934, **91**, 386.
2049. Herzberg G., Sutton R. B. Canad. J. Res. A, 1940, **18**, 74.
2050. Herzberg G., Verleger H. Phys. Z., 1934, **35**, 622.
2051. Herzberg L. Z. Phys., 1933, **84**, 571.
2052. Herzberg L. Z. Phys., 1937, **107**, 549.
2053. Herzberg L., Herzberg G. Astrophys. J., 1947, **105**, 353.
2054. Herzfeld C. M., Broida H. P. Phys. Rev., 1956, **101**, 606.
2055. Herzfeld K. F. Ann. Physik, 1919, **59**, 635.
2056. Herzog R. Industr. and Engng. Chem., 1944, **36**, 997.
- 2056a. Hestermans P., White D. J. Phys. Chem., 1961, **65**, 362.
2057. Hettner G., Pohlman R., Schumacher H. J. Z. Phys., 1934, **91**, 372.
2058. Hettner G., Pohlman R., Schumacher H. J. Naturwissenschaften, 1935, **23**, 114.
2059. Hettner G., Pohlman R., Schumacher H. J. Z. Phys., 1935, **96**, 203.
2060. Heurlinger T. Dissertation, University of Lund, 1918.
2061. Heurlinger T., Hulthen E. Z. wiss. Photogr., 1919, **18**, 241.
2062. Heuse W., Otto J. Ann. Physik, 1929, **2**, 104.
2063. Hexter R. M., Cheung H. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1186.
2064. Heycoch C. T., Lamplough F. E. E. Proc. Chem. Soc., 1914, **28**, 445.
2065. Hibben J. H. The Raman Effect and Its Chemical Applications. Reinhold Publ. Corp., New York, 1939.

- 2065a. Hibben J. H. Amer. J. Sci. A, 1938, **35**, 113.
2066. Hicks H. C., Mitchell A. C. G. J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 1520.
2067. Hicks W. T. U. S. Atomic Energy Comm., 1957, UCRL-3697 (Chem. Abstr., 1957, **51**, 11850i).
2068. Hicks W. T. Thesis, University of California, Berkeley, 1957.
- 2068a. Higgins T. H. S., Leisegang E. C., Raw C. J. G., Rossouw A. J. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1544.
2069. Higuchi J. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2197.
2070. Hildenbrand D. L., Kramer W. R., McDonald R. A., Stull D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 4129.
2071. Hildenbrand D. L., McDonald R. A. J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1521.
2072. Hildenbrand D. L., McDonald R. A., Kramer W. R., Stull D. R. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 930.
2073. Hill E., Van Vleck J. H. Phys. Rev., 1928, **32**, 250.
2074. Hill R. W., Smith P. L. Philos. Mag., 1953, **44**, 636.
2075. Hill W. L., Faust G. T., Hendricks S. B. J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 794.
2076. Hilsenrath, J., Beckett C. W., Benedict W. S., Fano L., Hoge H. J., Masi J. F., Nuttall R. L., Touloukian Y. S., Woolley H. W. Tables of Thermal Properties of Gases. NBS, Circ. 564. Washington, 1955.
- 2076a. Hilton A. R., Jache A. W., Beal J. B., Henderson W. D., Robinson R. J. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 1137.
2077. Hirakawa H., Miyahara A., Shimoda K. J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, 334.
2078. Hirakawa H., Okata, Shimoda K. J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, 1207.
2079. Hirota E. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 839.
2080. Hirschfelder J. O. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 431.
2081. Hirschfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 968.
2082. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954 (имеется русский перевод: Дж. Гиршфельдер, К. Кергисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961).
2083. Hirschfelder J. O., McClure F. T., Curtiss C. F., Osborne D. W. NDRC Report, A **116** (Nov. 1946).
2084. Hirschfelder J. O., McClure F. T., Weeks J. F. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 201.
2085. Hisatsune J. C. Dissert. Abstr., 1954, **14**, 1152.
2086. Hoard J. L., Newkirk A. E. J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 70.
2087. Hobson R. M. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2463.
2088. Hoch M., Blackburn P. E., Dingley D. P., Johnston H. L. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 97.
2089. Hoch M., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 2560.
2090. Hoch M., Nakata M., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 2651.
2091. Hodges S. E., Henderson J. R., Coow J. B. J. Molecul. Spectrosc., 1958, **2**, 99.
2092. Hodgins J. W., Haines R. L. Canad. J. Chem., 1952, **30**, 473.
2093. Hoffman C. W. W. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 420.
2094. Hoffman C. W. W., Livingston R. L. J. Chem. Phys., 1953., **21**, 565.
2095. Hoffmann F., Schulze A. Metallwirtschaft, 1938, **17**, 3.
2096. Hoge H., Brickwedde F. J. Res. NBS, 1939, **22**, 351.
2097. Hoge H. J. J. Res. NBS, 1950, **44**, 321.
2098. Hoge H. J., Lassiter J. W. J. Res. NBS, 1951, **47**, 75.
2099. Hogness T. R., T'Sai L. J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 123.
2100. Holborn L., Otto J. Z. Phys., 1922, **10**, 367.
2101. Holborn L., Otto J. Z. Phys., 1924, **23**, 77.
2102. Holborn L., Otto J. Z. Phys., 1924, **30**, 320.
2103. Holborn L., Otto J. Z. Phys., 1925, **33**, 1.
2104. Holborn L., Schultze H. Ann. Physik, 1915, **47**, 1089.
2105. Holden R. B., Speiser R., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3897.
2106. Holland C. Z. Elektrochem., 1912, **18**, 234.
2107. Holland R., Style D. W. G., Dixon R. N., Ramsay D. A., Nature, 1958, **182**, 336.
2108. Holley C. E., Huber E. J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5577.
2109. Holst G. Bull. Inst. internat. froid, 1915, **6**, 48.
2110. Holst W. Z. Phys., 1933, **86**, 338.
2111. Holst W. Z. Phys., 1934, **89**, 40.
2112. Holst W. Z. Phys., 1934, **90**, 735.
2113. Holst W. Z. Phys., 1934, **93**, 55.
2114. Holst W. Dissertation. Stockholm, 1935.
2115. Holst W., Hulthén E. Z. Phys., 1934, **90**, 712.
2116. Honig A., Mandel M., Stinch M., Townes C., Phys. Rev., 1954, **96**, 629.

2117. Honig R. E. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 126.
2118. Honig R. E. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1610.
2119. Honig R. E. RCA Rev., 1957, **18**, 195.
2120. Hopfield J. J. Phys. Rev., 1950, **77**, 560.
2121. Horak. Dissertation. Berlin (cm. Bodenstein M., Plaut H. Z. phys. Chem., 1924, **110**, 399).
2122. Hörbe R., Knacke O. Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1959, **12**, 321.
2123. Horie T. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1926.
2124. Horie T. Proc. Phys. Soc. Japan, 1939, **21**, 143.
2125. Hornbeck G. A. Fifth Symposium (International) on Combustion. New York, 1955, p. 790.
2126. Hornbeck G. A., Herman R. C. Industr. and Engng. Chem., 1951, **43**, 2739.
2127. Hornbeck G. A., Herman R. C. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 512.
2128. Hornbeck G. A., Herman R. C. Energy Transfer in Hot Gases. NBS, Circ. 523, 1954, 9.
2129. Hornig D. F. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, 453.
2130. Horowitz M., Silvidi A. A., Malaker S. F., Daunt J. G. Phys. Rev., 1952, **88**, 1182.
2131. Houghton G., McLeon A. M., Pitche P. D. Chem. Engng. Sci., 1957, **6**, 132.
2132. Houser T. J., Bernstein R. B., Miekka R. G., Angus J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 6201.
- 2132a. Houston W. V. Revs. Mod. Phys., 1948, **20**, 161.
2133. Houston W. V., Lewis C. M. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1931, **17**, 272.
2134. Howard H., King G. W. Canad. J. Chem., 1959, **37**, 701.
- 2134a. Howe J. A. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 1247.
2135. Howell H. G. Nature, 1936, **138**, 36.
2136. Howell H. G. Proc. Roy. Soc. A, 1936, **153**, 683.
2137. Howell H. G. Proc. Roy. Soc. A, 1943, **182**, 95.
2138. Howell H. G. Proc. Phys. Soc. A, 1947, **59**, 107.
2139. Howell H. G., Rochester G. D. Proc. Univ. Durham Philos. Soc., 1934, **9**, 126.
2140. Howson E. Astrophys. J., 1912, **36**, 286.
2141. Huber E. J., Holley C. E. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 498.
2142. Huff V. M., Gordon S., Morrell V. E. General Method and Thermodynamic Tables for Computation of Equilibrium Composition and Temperature of Chemical Reactions. Report 1037, NACA. Cleveland, 1951.
2143. Huffman E. O., Tarbutton G., Elmore K. L., Cate W. E., Walters H. K., Elmore G. V. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 6239.
2144. Hughes A. M., Corruccini R. J., Gilbert E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2639.
2145. Hughes R. H. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 959.
2146. Hughes R. H. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 131.
2147. Huggins M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 4123.
2148. Huld t L. Dissertation. Uppsala, 1948.
2149. Huld t L., Lagerqvist A. Arkiv fys., 1950, **2**, 333.
2150. Huld t L., Lagerqvist A. Z. Naturforsch. a, 1954, **9**, 991.
2151. Huld t L., Lagerqvist A. Naturwissenschaften, 1955, **42**, 365.
2152. Hulme R. E. Chem. Engng., 1949, **56**, 118.
- 2152a. Hulthén E., Järlsäter N., Koffman L. Arkiv fys., 1961, **18**, 479.
2153. Hulthen E., Johansson W., Pilsäter U. Arkiv fys., 1958, **14**, 31.
2154. Hultin M., Lagerqvist A. Arkiv fys., 1950, **2**, 471.
2155. Hultin M., Lagerqvist A. Nature, 1950, **166**, 190.
- 2155a. Hummel C., Schwiete H. E. Glas-techn. Ber. 1959, **32**, 327.
2156. Humphrey G. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 978.
2157. Humphrey G. L., King E. G. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2041.
2158. Humphrey G. L., Todd S. S., Coughlin J. P., King E. G. U. S. Bur. Mines. Rept. Invest. No. 4888, 1952 (cm. Chem. Abstr. 1952, 8949e).
- 2158a. Hunt G. R., Wilson M. K. Spectrochim. acta, 1950, **16**, 570.
- 2158b. Hunt G. R., Wilson M. K. J. Chem. Phys., 1961 **34**, 1301.
2159. Hurd C. B., Moore G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 332.
2160. Hurley A. Proc. Phys. Soc. A, 1956, **69**, 767.
2161. Hyman H. H. Phys. Rev., 1930, **36**, 187.
2162. Ibers J. A., Schomaker V. J. Phys. Chem., 1953, **57**, 699.
- 2162a. Ibers J. A., Stevenson D. P. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 929.
2163. Iczkowski R. P., Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 403.
2164. Ikenoue K. J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, 646.

2165. Ilosvay J. N. Bull. Soc. chim. belges, 1881, **37**, 294.
2166. Imanishi S. Nature, 1931, **127**, 782.
2167. Imanishi S. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 1931, **16**, 1.
2168. Imanishi S. Nature, 1935, **135**, 396.
2169. Imes E. S. Astrophys. J. 1919, **50**, 251.
2170. Inghram M. G., Chupka W. A., Porter R. F. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2159.
- 2170a. Inghram M. G., Drowart J. Proceedings of an International Symposium on High Temperature Technology. New York, 1960.
2171. Inghram M. G., Porter R. F., Chupka W. A. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 498.
2172. Ingold C. K. J. Chem. Soc., 1922, **121**, 2419.
2173. Ingold C. K., King G. W. J. Chem. Soc., 1953, 2725.
2174. Ingold C. K., King G. W. J. Chem. Soc., 1953, 2708.
2175. Inn E. C. J. Phys. Rev., 1953, **91**, 1194.
2176. Innes K. K. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 863.
2177. Innes K. K., Cross P. C., Bair E. J. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 545.
2178. Innes K. K., Cross P. C., Giguère P. A. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1086.
2179. International Critical Tables, vol. I. New York, 1926.
2180. International Critical Tables, vol. III. New York, 1931.
2181. Inuzuka H., Ageha J. Japan Ceram. Assoc., 1942, **50**, 105.
2182. Inuzuka H., Ageha J. Amer. Ceram. Soc., 1948, **32**, No. 10, Ceram. Abstracts, 244.
2183. Ionescu A. C. r. Acad. sci., 1933, **196**, 1476.
2184. Ischikawa F., Shibata E. J. Chem. Soc. Japan, 1927, **48**, 59.
2185. Ishaq M. Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1937, **3**, 389.
2186. Ishaq M. Proc. Roy. Soc. A, 1937, **159**, 110.
2187. Ishaq M. Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1939, **5**, 309.
2188. Ishaq M. Current Sci., 1940, **9**, 275.
2189. Ishaq M. Proc. Phys. Soc., 1941, **53**, 355.
2190. Ishaq M. Indian J. Phys., 1944, **18**, 52.
2191. Ishaq M. Pearse R. W. B. Proc. Roy. Soc. A, 1936, **156**, 221.
2192. Ishaq M., Pearse R. W. B. Proc. Roy. Soc. A, 1939, **173**, 265.
2193. I-Shan Chen, Bell E. E. Phys. Rev., 1949, **75**, 1113.
- 2193a. Ito M., Mizushima W. Mem. Fac. Sci. Kynshu Univ. C, 1958, **3**, 11.
2194. Itoh T., Ohno K., Kotani M. J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, 41.
2195. Ivett R. W., De Vries T. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2821.
2196. Jackson C. V. Proc. Roy. Soc. A, 1930, **126**, 373.
2197. Jackson R. H., Millen D. J. Proc. Chem. Soc., 1959, 10.
2198. Jacobs C. J., Parks G. S. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 1513.
2199. Jacobs R. B. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 945.
2200. Jacobson A., Steigman J., Strakna R., Friedland S. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 637.
2201. Jacques J. K., Barrow R. F. Proc. Phys. Soc., 1959, **73**, 538.
2202. Jaeger F. M., Veenstra W. A. Recueil trav. chim., 1934, **53**, 917.
- 2202a. Jahn H. A., Teller E. Proc. Roy. Soc. A, 1937, **161**, 220.
2203. Jahn S. Z. anorg. und allgem. Chem., 1908, **60**, 337.
- 2203a. Jakes J., Papousek D. Collection, 1961, **26**, 2110.
2204. James A. G., Livingston R. L. Dissert. Abstr., 1956, **16**, 460.
2205. James C. G., Sugden T. M. Nature, 1955, **175**, 333.
2206. James C. G., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc. A, 1955, **227**, 312.
2207. James H. M., Coolidge A. S. J. Chem. Phys., 1933, **1**, 825.
2208. James H. M., Coolidge A. S. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 129.
2209. James J. A. Dissertation. Oxford, 1947.
2210. James L. Dissertation. Cambridge, 1954.
2211. Janin J. Cahiers phys., 1942, N.11, 76.
2212. Janin J. Cahiers phys., 1943, N.18, 48.
2213. Janin J. Ann. phys., 1946, **1**, 538.
2214. Janin J., d'Incan J. C. r. Acad. sci., 1958, **246**, 3436.
2215. Janin J., d'Incan J. Rev. univ. mines, 1959, **15**, 258.
2216. Jaquero D., Tourpain L. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1919, **11**, 17.
2217. Jarry R. L., Davis W. J. Phys. Chem., 1953, **57**, 600.
2218. Jarry R. L., Miller H. C. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 1412.
- 2218a. Jaseja T. S. J. Molecul. Spectrosc., 1960, **5**, 445.
2219. Jelatis J. G. J. Appl. Phys., 1948, **19**, 419.
2220. Jellinek K., Rudat A. Z. anorg. und allgem. Chem., 1928, **175**, 281.
2221. Jellinek K., Schütza H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1936, **227**, 52.

2222. Jen C. K., Bianco D. R., Massey J. T. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 520.
2223. Jenkin C. F. *Proc. Roy. Soc. A*, 1921, **98**, 170.
2224. Jenkins A. C., Birdsall C. M. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1158.
2225. Jenkins D. R., Sugden T. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1473.
2226. Jenkins F. A. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1927, **13**, 496.
2227. Jenkins F. A. *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 539.
2228. Jenkins F. A. *Astrophys. J.*, 1929, **70**, 191.
2229. Jenkins F. A. *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 315.
2230. Jenkins F. A. *J. Opt. Soc. America*, 1953, **43**, 425.
2231. Jenkins F. A., Ashley M. F. *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 552.
2232. Jenkins F. A., Barton H. A., Mulliken R. S. *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 150.
2233. Jenkins F. A., Grinfeld R. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 229.
2234. Jenkins F. A., Laszlo H. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **122**, 103.
2235. Jenkins F. A., McKellar A. *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 464.
2236. Jenkins F. A., Roots J. K., Mulliken R. S. *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 16.
2237. Jenkins F. A., Wooldridge D. E. *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 137.
2238. Jenkins G. L., Straley J. W. *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 99.
2239. Jeppesen C. R. *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 165.
2240. Jeppesen C. R. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 480.
2241. Jeppesen C. R. *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 797.
2242. Jeppesen C. R. *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 68.
2243. Jessup R. S. *J. Res. NBS*, 1938, **21**, 475.
2244. Jessup R. S., McCoskey R., Nelson R. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 244.
2245. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1913, **89**, 187.
2246. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1914, **91**, 120.
2247. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1924, **106**, 174.
2248. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1926, **112**, 407.
2249. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1928, **117**, 351.
2250. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **122**, 211.
2251. Jevons W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **122**, 216.
2252. Jevons W. *Band Spectra of Diatomic Molecules*. London, 1932.
2253. Jevons W. *Proc. Phys. Soc. A*, 1936, **48**, 563.
2254. Job P., Freymann M., Freymann K. *C. r. Acad. sci.*, 1935, **200**, 1043.
2255. Johannin-Gilles A., Astoin N., Vodar B. *Cahiers phys.*, 1956, N.71-72, 49.
2256. John F. G. *A.R.S. Journal*, 1959, **29**, 95.
- 2256a. John S., Moore C. E., Adams R., Babcock H. D. *Revision of Rowlands preliminary tables of solar spectrum wavelengths*. Carnegie Institute of Washington, 1928.
22566. Johns J. W. C. *Canad. J. Phys.*, 1961, **39**, 1738.
2257. Johns J. W. C., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **71**, 476.
2258. Johns J. W. C., Barrow R. F. *Proc. Roy. Soc. A*, 1959, **251**, 504.
2259. Johns J. W. C., Chantry G. W., Barrow R. F. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 589.
- 2259a. Johns J. W. C., Ramsay D. A. *Paper E 6, Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy*. The Ohio State University Columbus, Ohio, June 15-19, 1959.
22596. Johns J. W. C., Ramsay D. A. *Canad. J. Phys.*, 1961, **39**, 210.
2260. Johnson C. M., Trambarulo R. Gordy W. *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1178.
- 2260a. Johnson F. A., Colburn C. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3043.
2261. Johnson R. C. *Philos. Trans. Roy. Soc.*, 1926/27, **226**, 157.
2262. Johnson R. C. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **122**, 189.
2263. Johnson R. C., Asundi R. K. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **124**, 668.
2264. Johnson R. C., Cameron W. H. B. *Proc. Roy. Soc. A*, 1924, **106**, 195.
2265. Johnson R. C., Jenkins H. G. *Proc. Roy. Soc. A*, 1927, **116**, 327.
2266. Johnson R. G., Hudson D. E., Caldwell W. C., Spedding F. H., Savage W. R. J. *Chem. Phys.*, 1956, **25**, 917.
- 2266a. Johnson W. H., Gilliland A. A. *J. Res. NBS, A*, 1961, **65**, 59.
2267. Johnson W. H., Miller R. G., Prosen E. J. *J. Res. NBS*, 1959, **62**, 213.
2268. Johnston H. L. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 79.
2269. Johnston H. L., Bauer T. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1119.
2270. Johnston H. L., Belzer, Savedoff L. *The Ohio State University Research. Found. TR-316-7*, 1953.
2271. Johnston H. L., Bermann I. J., Rubin T., Jensen L., White D., Friedman A. S. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 235.
2272. Johnston H. L., Chapman A. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 153.

2273. Johnston H. L., Chapman A. T. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 160.
2274. Johnston H. L., Davis C. O. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 271.
2275. Johnston H. L., Dawson D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 2744.
2276. Johnston H. L., Dawson D. H. Naturwissenschaften, 1933, **21**, 495.
2277. Johnston H. L., Dawson D. H., Walker M. K. Phys. Rev., 1933, **43**, 473.
2278. Johnston H. L., Giauque W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 3194.
2279. Johnston H. L., Hersch H. N., Kerr E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1112.
2280. Johnston H. L., Kerr E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4733.
2281. Johnston H. L., Long E. A. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 389.
2282. Johnston H. L., Walker M. K. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 172.
2283. Johnston H. L., Walker M. K. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 187.
2284. Johnston H. L., Walker M. K. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 682.
2285. Johnston H. L., Weimer H. R. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 625.
2286. Johnston H. L., White D. Trans. ASME, 1950, **72**, 785.
2287. Johnston H. S., Bertin H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 6402.
2288. Johnston J. Z. phys. Chem., 1906, **62**, 339.
2289. Jones A. V. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1263.
2290. Jones A. V., Gush H. Nature, 1953, **172**, 496.
2291. Jones E. A., Burke T. G. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1318.
2292. Jones E. A., Burke T. G. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1308.
2293. Jones E. A., Kirby-Smith J. S., Woltz P. J. H., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 242.
2294. Jones E. A., Kirby-Smith J. S., Woltz P. J. H., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 337.
2295. Jones L. H., Shoolery J. N., Shulman R. G., Yost D. M. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 990.
2296. Jones E. A., Woltz P. J. H. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1516.
- 2296a. Jones G. H. S., Hallett A. C. H. Canad. J. Phys., 1960, **38**, 696.
2297. Jones G. O., Martin D. L. Philos. Mag., 1954, **45**, 649.
2298. Jones L. H. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 217.
2299. Jones L. H. J. Molecul. Spectrosc., 1957, **1**, 179.
- 2299a. Jones L. H. J. Molecul. Spectrosc., 1960, **4**, 84.
2300. Jones L. H., Goldblatt M. J. Molecul. Spectrosc., 1957, **1**, 43.
2301. Jones L. H., Goldblatt M. J. Molecul. Spectrosc., 1958, **2**, 103.
2302. Jones L. H., McDowell R. S. J. Molecul. Spectrosc., 1959, **3**, 632.
2303. Jones L. H., Robinson E. S. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1246.
2304. Jones M. E., Hedberg K., Schomaker V. J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 5278.
2305. Jones W. J., Orville-Thomas W. J., Opik U. J. Chem. Soc., 1959, 1625.
2306. Jones W. M. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1077.
2307. Jones W. M. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1062.
2308. Jortner J., Stein G., Treinin A. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1110.
2309. Jose P. D., Swings P. Astrophys. J., 1950, **111**, 41.
2310. Joyner P., Glockler G. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 302.
2311. Junk G., Svec H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 2908.
2312. Justi E. Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. Berlin, 1938.
2313. Justi E., Langer F. Z. techn. Phys., 1940, **21**, 189.
2314. Justi E., Langer F. Z. techn. Phys., 1941, **22**, 124.
2315. Justi E., Lüder H. Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1935, **6**, 209.
2316. Kagarise R. E., Rix H. D., Rank D. H. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1437.
- 2316a. Kahovec L. Z. phys. Chem. B, 1938, **40**, 135.
2317. Kahovec L., Kohlrausch K. W. F. Z. phys. Chem. B, 1937, **38**, 96.
2318. Kahovec L., Wagner J. Z. phys. Chem. B, 1941, **48**, 188.
2319. Kailin A., Jahn S. Z. anorg. und allgem. Chem. 1910, **68**, 243.
2320. Kandel R. J. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1347.
2321. Kangro W., Wicking H. W. Z. phys. Chem. A, 1938, **183**, 199.
2322. Kaplan J., Levans L. D. Phys. Rev. 1934, **46**, 331.
2323. Kaplan L. D., Migeotte M., Neven L. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1183.
2324. Kapoor R. M., Martin J. J. Thermodynamic Properties of Chlorine. Michigan, 1957
2325. Karle I. L. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1739.

2326. Karle I. L., Karle J. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1052
2327. Karle I. L., Karle J. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 963.
2328. Karle I. L., Karle J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 63.
2329. Karplus M. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 15.
- 2329a. Kaskan W. E., Mackenzie J. D., Millikan R. C. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 570.
23296. Kaskan W. E., Millikan R. C. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 1273.
2330. Kassel L. S. J. Chem. Phys., 1933, **1**, 576.
2331. Kassel L. S. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 1351.
2332. Kassel L. S. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 1838.
2333. Kassel L. S. Chemical Revs., 1936, **18**, 277.
2334. Katz T. J., Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 983.
2335. Kaufman R. Trans. N. Y. Acad. Sci., 1953, **15**, 131.
2336. Kay W. B. Industr. and Engng. Chem., 1948, **40**, 1459.
2337. Kaye W. Analyt. Chem., 1959, **31**, 1127.
2338. Kaylor H. M., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2139.
2339. Kayser H. Handbuch der Spektroskopie (Leipzig), 1910, **5**, 717.
2340. Kayser H., Runge C. Handbuch der Spektroskopie (Leipzig), 1910, **5**, 229.
2341. Keenan J. H., Keyes F. G. Thermodynamic Properties of Steam. New York, 1936.
2342. Keesom P. H., Pearlman N. Phys. Rev., 1953, **91**, 1354.
2343. Keesom P. H., Pearlman N. Phys. Rev., 1955, **99**, 1119.
2344. Keesom P. H., Seidel G. Phys. Rev., 1959, **113**, 33.
2345. Keesom W. H. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1903, No. 88.
2346. Keesom W. H. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1931, **34**, 996.
2347. Keesom W. H., Lammeren J. A. Physica, 1934, **1**, 1161.
2348. Keller F. L., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 294.
2349. Keller F. L., Nielsen A. H. Phys. Rev., 1955, **99**, 1624.
2350. Keller F. L., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 636.
2351. Keller F. L., Nielsen A. H., Shaffer W. H. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 175.
2352. Keller F. L., Nielsen A. H., Shaffer W. H. Mem. Soc. roy. sci. Liège, 1957, **18**, 480.
2353. Keller J. W., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 252.
2354. Kelley K. K. The Entropies of Inorganic Substances. U. S. Bur. of Mines, Bull. 350. Washington, 1932.
- 2354a. Kelley K. K. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds. U. S. Bur. of Mines, Bull. 371. Washington, 1934.
2355. Kelley K. K. Critical Evaluation of Vapour Pressures and Heats of Evaporation of Inorganic Substances. U. S. Bur. of Mines, Bull. 383. Washington, 1935.
2356. Kelley K. K. Evaluation of the Heats of Fusion of Metals from Freezing Point Lowering (Equilibrium Diagrams), U. S. Bur. of Mines, Bull. 393. Washington, 1936.
2357. Kelley K. K. Thermochemical Data and Free Energy Calculations for Sulphur, Sulphides and Sulphates. U. S. Bur. of Mines, Bull. 406. Washington, 1937.
2358. Kelley K. K. Thermochemical Data and Free Energy Calculations for Metal Carbides and Nitrides. U. S. Bur. of Mines, Bull. 407. Washington, 1937.
2359. Kelley K. K. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1217.
2360. Kelley K. K. The Entropies of Inorganic Substances. Revision (1940) of Data and Methods of Calculation. U. S. Bur. of Mines, Bull. 434. Washington, 1941.
2361. Kelley K. K. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1137.
2362. Kelley K. K. Industr. and Engng. Chem., 1944, **36**, 377.
2363. Kelley K. K. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds. U. S. Bur. of Mines, Bull. 476. Washington, 1949.
2364. Kelley K. K. Entropies of Inorganic Substances. Revision (1948) of Data and Methods of Calculation. U. S. Bur. of Mines, Bull. 477. Washington, 1950.
- 2364a. Kelley K. K. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds. U. S. Bur. of Mines, Bull. 584. Washington, 1960.
2365. Kelley K. K., Anderson C. T. Metal Carbonates — Correlations and Applications of Thermodynamic Properties. U. S. Bur. of Mines, Bull. 384. Washington, 1935.
2366. Kelley K. K., Moore G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1264.
- 2366a. Kemp J. D., Giauque W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 79.

2367. Kendall B. J., Sage B. H. *Petroleum*, 1951, **14**, 184.
2368. Kennedy G. C. *Amer. J. Sci.*, 1950, **248**, 540.
2369. Kennedy G. C. *Amer. J. Sci.*, 1954, **252**, 225.
2370. Kennedy G. C. *Amer. J. Sci.*, 1957, **255**, 724.
2371. Kennedy H. U., Meyers C. H. *Refrig. Engng.*, 1928, **15**, 125.
2372. Kern D. J. *Chem. Educ.*, 1956, **33**, 272.
2373. Kerr E. C. *Dissert. Abstr.* 1957, **17**, 1232.
2374. Kerr E. C., Hersch H. N., Johnston H. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4738.
2375. Kerr E. C., Johnston H. L., Hallett N. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4740.
2376. Kerwin L. *Canad. J. Phys.*, 1954, **32**, 757.
2377. Ketchen E. E., Wallace W. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5810.
2378. Ketchen E. E., Wallace W. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4736.
2379. Ketelaar J. A., Colpa J. P., Hoogé F. N. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 413.
2380. Ketelaar J. A., Vedder W. *Revueil trav. chim.*, 1955, **74**, 1482.
2381. Keyes F. G. *Refrig. Engng.*, 1921, **7**, 371.
2382. Keyes F. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 965.
2383. Keyes F. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1761.
2384. Keyes F. G. *Temperature*, New York, 1941.
2385. Keyes F. G. *Trans. ASME*, 1948, **70**, 641.
2386. Keyes F. G. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 923.
2387. Keyes F. G., Burks H. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1403.
2388. Keyes F. G., Smith L. B., Joubert D. B. *J. Math. and Phys.*, 1922, **1**, 191.
2389. Keyes F. G., Taylor R. S., Smith L. B. *J. Math. and Phys.*, 1922, **1**, 211.
2390. Khalafawi T. E., Johannin-Gilles A. *C. r. Acad. sci.*, 1956, **242**, 1716.
2391. Khanna B. N. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1959, **49**, 293.
2392. Kharasch M. S. *J. Res. NBS*, 1929, **2**, 358.
2393. Kiess N. H., Bass A. M. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 569.
2394. Kiess N. H., Broida H. P. *Astrophys. J.*, 1956, **123**, 166.
2395. Kiess N. H., Broida H. P. *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1471.
2396. Kiess N. H., Broida H. P. *Mem. Soc. roy. sci. Liège*, 1957, **18**, 544.
2397. Kihara T. *J. Phys. Soc. Japan*, 1951, **6**, 184.
- 2397a. Kilday M. V., Prosen E. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5508.
2398. Killian T. J. *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 578.
2399. Kilpatrick J. E., Pitzer K. S. *J. Res. NBS*, 1946, **37**, 163.
2400. King A. S. *Astrophys. J.*, 1925, **62**, 238.
2401. King A. S. *Publs. Astron. Soc. Pacif.*, 1942, **54**, 157.
2402. King E. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2056.
2403. King E. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2400.
2404. King G. W. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 413.
2405. King W. C., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 407.
2406. King W. T., Mills J. M., Crawford B. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 455.
2407. Kirkbride F. W. *J. Appl. Chem.*, 1956, **6**, 11.
2408. Kirkbride F. W., Davidson F. *Nature*, 1954, **174**, 79.
2409. Kirkpatrick D. E., Salant E. O. *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 945.
2410. Kirshenbaum A. D., Grosse A. V., Aston J. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6398.
2411. Kisliuk P., Townes C. H. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 347.
2412. Kisliuk P., Townes C. H. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1109.
2413. Kistiakowsky G. B., Artsdalen E. R. *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 469.
2414. Kistiakowsky G. B., Gershino-witz H. *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 432.
2415. Kistiakowsky G. B., Knight H. T., Malin M. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2972.
2416. Kistiakowsky G. B., Knight H. T., Malin M. E. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 876.
2417. Kistiakowsky G. B., Romeyn H., Ruhoff J., Smith H., Vaughan W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 65.
2418. Kistiakowsky G. B., Romeyn H., Ruhoff J., Smith H., Vaughan W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 876.
2419. Kistiakowsky G. B., Rosenberg N. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 321.
2420. Kistiakowsky G. B., Ruhoff J., Smith H., Vaughan W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 137.
2421. Kistiakowsky G. B., Warneck P. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1417.
2422. Kistiakowsky G. B., Zinnam W. G. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1889.

2423. Kitagawa T. Rev. Phys. Chem. Japan, 1937, **11**, 25.
2424. Kivelson D. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 904.
2425. Kivelson D., Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1575.
2426. Kivelson D., Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1236.
2427. Kivelson D., Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 904.
2428. Kivelson D., Wilson E. B., Lide D. R. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 205.
2429. Kiyama R., Minomura S., Ozawa K. Rev. Phys. Chem. Japan, 1955, **25**, 64.
2430. Klein M. J., Cleveland E. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1068.
2431. Klein R., Schoen L. J. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1094.
2432. Klein R., Schoen L. J. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 953.
2433. Klemm B. Astrophys. J., 1956, **123**, 162.
2434. Klemm B. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 286.
2435. Klemenc A., Wagner G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1938, **239**, 1.
2436. Klemenc A., Wechsberg R., Wagner G. Z. Elektrochem., 1934, **40**, 488.
2437. Klemenc A., Wechsberg R., Wagner G. Z. phys. Chem. A, 1934, **170**, 97.
2438. Klemm W., Kilian H. Z. phys. Chem. B, 1941, **49**, 279.
2439. Klemperer W. A. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2452.
2440. Klemperer W. A. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 353.
2441. Klemperer W. A. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 1066.
2442. Klemperer W. A., Lindman L. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 397.
2443. Klemperer W. A., Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 527.
- 2443a. Klemperer W. A., Norris W. G. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 1071.
- 2443b. Klemperer W. A., Norris W. G., Büchler A., Emslie A. G. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 1534.
2444. Klemperer W. A., Rice S. A. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 618.
2445. Klein M. J., Cleveland E. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1068.
2446. Knauss H. P., Ballard H. S. Phys. Rev., 1935, **48**, 796.
2447. Knauss H. P., Cotton J. C. Phys. Rev., 1931, **38**, 1190.
- 2447a. Knewstubb P. F., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc. A, 1960, **255**, 520.
- 2447b. Knight H. T., Rink J. P. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 449.
- 2447c. Knight H. T., Rink J. P. J. Chem. Phys., 1961, **35**, 199.
2448. Knowlton J. W., Prosen E. J. J. Res. NBS, 1951, **46**, 489.
2449. Knox K., Norrish R. G. W., Porter G. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1477.
- 2449a. Kobe K. A., Harrison R. H., Pennington R. E. Petrol. Refiner, 1951, **30**, 119.
- 2449b. Kobe K. A., Kobe D. H. Petrol. Refiner, 1959, **38**, 117.
2450. Kobe K. A., Long E. G. Petrol. Refiner, 1950, **29**, 157.
2451. Kobe K. A., Lynn R. E. Chemical Revs., 1953, **52**, 117.
2452. Kobe K. A., Pennington R. E. Petrol. Refiner, 1950, **29**, 129.
2453. Koch W. Wasserdampfatafel. Oldenbourg, Berlin, 1937.
2454. Koczkás E. Acta phys. Acad. scient. hung., 1959, **10**, 117.
2455. Koerner W. E., Daniels F. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 113.
2456. Kohlrausch K. W. F. Der Smekal—Raman — Effects. Ergänzungsband 1931—1937. Berlin, 1938.
2457. Kohlrausch K. W. F., Wagner J. Z. phys. Chem., 1942, **52**, 185.
2458. Kohlrausch K. W. F., Ypsilanti G. P. Z. phys. Chem. B, 1935, **29**, 274.
2459. Kojima S., Tsukada K., Hagiwara S., Mizushima M., Ito T. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 804.
2460. Kojima T., Hirakawa H., Oka T. J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, 321.
2461. Kolos W. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 591.
2462. Kolsky H. G., Gilmer R. M., Giles P. W. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 494.
- 2462a. Komatsu K. J. Phys. and Chem. Solids, 1958, **6**, 380.
- 2462b. Korber F., Oelsen W., Lichtenberg H. Mitt. KWI, Eisenforsch. Düsseldorf, 1937, **19**, 156.
2463. Korber F., Oelsen W. Mitt. KWI Eisenforsch. Düsseldorf, 1936, **18**, 110.
- 2463a. Korde E. Z. Electrochem., 1954, **58**, 424.
2464. Kornfeld G., Weegman E. Z. Electrochem., 1930, **36**, 789.
2465. Kovacs I. Acta phys. Acad. scient. hung., 1950, **1**, 97.
- 2465a. Kovacs I. Acta phys. Acad. scient. hung., 1959, **10**, 255.
2466. Kovacs I., Lagerqvist A. Arkiv fys. 1950, **2**, 411.
2467. Kovacs I., Lagerqvist A. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1683.

2468. Kovacs I., Budó A. Acta phys. Acad. scient hung., 1952, **3**, 469.
2469. Kovacs I., Budó A. Ann. Phys., 1953, **12**, 17.
2470. Kowalewska M. Acta Phys. polon., 1938, **7**, 279.
- 2470a. Kracek F. C. J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 1436.
- 2470b. Kracek F. C. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2863.
- 2470в. Kracek F. C., Morey G. W., Merwin H. E. Amer. J. Sci. A (5), 1938, **35**, 143.
2471. Kraitchman J. Amer. J. Phys. 1953, **21**, 17.
2472. Kraitchman J., Dailey B. P. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1477.
2473. Kramers H. A. Z. Phys., 1929, **53**, 422.
2474. Kratzer A. Z. Phys., 1920, **3**, 460.
2475. Kratzer A. Z. Phys. 1921, **4**, 476.
2476. Kratzer A. Z. Phys., 1924, **23**, 298.
2477. Kratzer A. Z. Phys., 1924, **26**, 40.
2478. Kraus C. A., Whyte E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 1788.
2479. Krauss F. Z. Naturforsch. a, 1957, **12**, 479.
2480. Krauss F. Z. Metallkunde, 1958, **49**, 386.
2481. Krebs H., Weber E. F. Z. anorg. und allgem. Chem., 1953, **272**, 288.
2482. Krebs H., Weitz H., Worms K. H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1955, **280**, 119.
2483. Kreuzsch E., Ziomek J. S., Cleveland F. F. Phys. Rev., 1949, **75**, 334.
- 2483a. Kreuzer H. Z. Naturforsch. a, 1957, **12**, 519.
2484. Krier C. A., Craig R. S., Wallace W. E. J. Phys. Chem., 1957, **61**, 522.
2485. Krikorian O. K. UCRL-2888, 1955 (цитируется по работе: J. Phys. Chem., 1957, **61**, 980).
- 2485a. Krimm S. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 1780.
2486. Krishnamurti P. Indian J. Phys., 1930, **5**, 116.
2487. Krishnamachari S. L. Current Sci., 1954, **23**, 397.
2488. Kristoff J. J., Livingston R. L. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 1997.
2489. Kroepelin H., Neumann K. K., Winter E. Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges., 1958, **10**, 166.
2490. Kröner A. Ann. Phys. (4), 1913, **40**, 438.
2491. Ku Z. W. Phys. Rev., 1933, **44**, 376.
2492. Kubaschewski O. Z. Metallkunde, 1950, **41**, 445.
2493. Kubaschewski O., Brizgys P., Huchler O., Jauch R., Reinartz K. Z. Electrochem., 1950, **54**, 275.
2494. Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical Thermochemistry. London, 1955.
2495. Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgische Thermochemie, Berlin, 1959.
2496. Kubaschewski O., Schrag G. Z. Electrochem., 1940, **46**, 675.
2497. Kuchitsu K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, 391.
- 2497a. Kuchitsu K., Bartell L. S. Spectrochim. Acta., 1960, **16**, 1277.
- 2497b. Kicirek J., Papousek D. Collection, 1961, **5**, 1458.
2498. Kuhn H. Z. Phys., 1926, **39**, 77.
2499. Kuipers G. A., Smith D. F., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 275.
2500. Kujumzelis T. G. Phys. Z., 1938, **39**, 665.
2501. Kuratani K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1949, **70**, 453.
2502. Kusch P. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1424.
2503. Kusch P., Loomis F. W. Phys. Rev., 1939, **55**, 850.
2504. Küspert F. Natur und Schule, 1903, **2**, 171.
2505. Kuypers H. A., Onnes H. K. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1923, No. 165a.
2506. Kvalnes H. M., Gaddy V. L. J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 394.
2507. Lacher J. R., Casali L., Park J. D. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 608.
2508. Lacher J. R., Emery E., Bohmfalk E., Park J. D. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 492.
2509. Lacher J. R., Hummel L. E., Bohmfalk E. F., Park J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5486.
2510. Lacher J. R., Kianpour A., Oetting F., Park J. D. Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, 1500.
2511. Lacher J. R., McKinley J. J., Snow C. M., Michel L., Nelson G., Park J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1330.
2512. Lacher J. R., Scruby R. E., Park J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5292.
2513. Ladenburg R., Thiele E. Z. phys. Chem. B, 1930, **7**, 161.
2514. Lagemann R. T., Jones E. A. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 534.
2515. Lagemann R. T., Nielsen H. H., Dikey F. P. Phys. Rev., 1947, **72**, 284.
2516. Lagemann R. T., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 668.
2517. Lagergren C. R. Thesis, Univ. Minnesota, 1955.
2518. Lagergren C. R. Dissert. Abstr., 1956, **16**, 770.
2519. Lagerqvist A. Arkiv mat. astr. fys. A, 1943, **29**, 1.
2520. Lagerqvist A. Arkiv mat. astr. fys. A, 1947, **34**, No. 23.

2521. Lagerqvist A. Investigations of the band spectrum of BeO. Dissertation. Uppsala, 1948.
2522. Lagerqvist A. *Naturwissenschaften*, 1953, **40**, 268.
2523. Lagerqvist A. *Arkiv fys.*, 1954, **7**, 473.
2524. Lagerqvist A. *Arkiv fys.*, 1954, **8**, 83.
2525. Lagerqvist A., Almkvist G. *Arkiv fys.*, 1954, **8**, 481.
2526. Lagerqvist A., Huldt L. *Arkiv fys.*, 1954, **8**, 427.
2527. Lagerqvist A., Lind E., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc. A*, 1950, **63**, 1132.
2528. Lagerqvist A., Miescher E. *Helv. phys. acta*, 1958, **31**, 221.
2529. Lagerqvist A., Nilheden G., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc. A*, 1952, **65**, 419.
2530. Lagerqvist A., Nilsson N. E. L., Barrow R. F. *Arkiv fys.*, 1957, **12**, 543.
2531. Lagerqvist A., Nilsson N. E. L., Wigartz K. *Arkiv fys.*, 1958, **13**, 379.
2532. Lagerqvist A., Selin L. E. *Arkiv fys.*, 1957, **11**, 323.
2533. Lagerqvist A., Uhler U. *Arkiv fys.*, 1949, **1**, 459.
2534. Lagerqvist A., Uhler U. *Nature*, 1949, **164**, 665.
2535. Lagerqvist A., Uhler U. *Arkiv fys.*, 1953, **6**, 95.
2536. Lagerqvist A., Uhler U., Barrow R. F. *Arkiv fys.*, 1954, **8**, 281.
2537. Lagerqvist A., Westerlund H., Wright C. V., Barrow R. F. *Arkiv fys.*, 1959, **14**, 387.
2538. Lagerqvist A., Westö R. *Arkiv mat. astr. fys. A*, 1945, **31**, No. 21.
2539. Lagerqvist A., Westö R. *Arkiv mat. astr. fys. A*, 1945, **32**, No. 10.
2540. Laidler K. J., Casey E. J. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 213.
2541. Laidler K. J., Casey E. J. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1087.
2542. Laird R. K. Thesis. Oxford, 1952.
2543. Laird R. K., Andrews E. B., Barrow R. F. *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 803.
2544. Lakshmi K., Rao K. N., Nielsen H. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 811.
2545. Lal L. *Nature*, 1948, **161**, 477.
2546. Lal L. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 255.
2547. Lambert J. D. *Disc. Faraday Soc.*, 1953, **15**, 226.
2548. Lambert J. D., Clarke J. S., Duke J. F., Hicks C. L., Lawrence S. D., Morris D. M., Shone M. G. T. *Proc. Roy. Soc. A*, 1959, **249**, 414.
2549. Lambert J. D., Murphy S. J., Sanday A. P. *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, **226**, 394.
2550. Lambert J. D., Roberts G. A. H., Rowlinson J. S., Wilkinson V. J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1949, **196**, 113.
2551. Lambert J. D., Strong E. D. T. *Proc. Roy. Soc. A*, 1950, **200**, 566.
2552. Lammeren J. A. *Physica*, 1935, **2**, 833.
2553. Lancaster J. E., Inskeep R. G., Crawford B. L. *J. Chem. Phys.* 1951, **19**, 661.
2554. Lander J. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5794.
2555. Landolt-Börnstein. *Physikalisch-Chemische Tabellen*. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1951.
2556. Landsverk O. G. *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 769.
2557. Lang J. I. *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids*. New York—Toronto—London, 1959, 405.
2558. Lange F. *Z. phys. Chem.*, 1924, **110**, 343.
2559. Langer A., Hipple J. A., Stevenson D. P. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1836.
2560. Langseth A. *Z. Phys.*, 1931, **72**, 350.
2561. Langseth A., Möller C. K. *Acta chem. scand.*, 1950, **4**, 725.
- 2561a. Langseth A., Möller C. *Nature*, 1950, **166**, 147.
2562. Langseth A., Sørensen J. O., Nielsen J. R. *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 402.
2563. Lassetre E. N., Dean L. B. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 317.
2564. Latimer W. M. *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. New York, 1938.
- 2564a. Latimer W. M. *Tables of Free Energy Functions for Elements and Compounds in the Temperature Range 2000—5000° K.* U. S. Atomic Energy Commission, R. MMDC-1462, 1947.
2565. Latimer W. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1480.
2566. Latimer W. M. *Tables of Free Energy Functions for Elements and Compounds in the Temperature Range 2000—5000° K.* U. S. Atomic Energy Comm., Rep. MMDC-1462, 1952.
2567. Latimer W. M., Hoenshel H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 19.
2568. Latimer W. M., Jolly W. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1548.
2569. Laubengayer A. W., Finlay G. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 887.
2570. Laubengayer A. W., Sears D. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 164.
- 2570a. Laurie V. W. *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 291.

25706. Law R. W., Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 1086.
2571. Lawrence R. B., Kyhl R. L., Strandberg M. W. P. Phys. Rev., 1949, **76**, 472.
2572. Lawrence R. B., Strandberg M. W. P. Phys. Rev., 1951, **83**, 363.
2573. Leach S. C. r. Acad. sci., 1950, **230**, 2181.
2574. Leach S. Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1952, **10**, 9.
2575. Leach S. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1261.
2576. Leach S. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, 492.
2577. Le Blanc F., Tanaka Y., Jursa A. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 979.
2578. Le Blanc M., Rühle C. Ber. Verhandl. Sächsisch. Akad. Wiss. Leipzig. Math.-naturwiss. Kl., 1922, **74**, 106.
- 2578a. Le Blanc O. H., Laurie V. W., Gwinn W. D. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 598.
2579. Lechner F. Wien Ber., 1932, **141**, 291.
- 2579a. Lecocq A. J. rech. Centre not.-rech. scient., 1960, 55.
2580. Lecomte J. C. r. Acad. sci., 1933, **196**, 1011.
2581. Lecomte J. J. phys. et radium, 1955, **16**, 815.
2582. Lecomte J., Volkringer H., Tchakirian A. C. r. Acad. sci., 1937, **204**, 1927.
2583. Lederle E. Z. phys. Chem. B, 1932, **17**, 353.
2584. Lee J., Walsh A. D. Trans. Faraday Soc., 1959, **55**, 1281.
2585. Leech H. R., Wadsworth K. D. Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Supplement II, part I (F, Cl, Br, J, At).
- 2585a. Lefebvre-Brion H., Moser C. M., Nesbet R. K. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 1950.
2586. Le-Fèvre C. G., Le-Fèvre J. C. J. Chem. Soc., 1935, 1696.
- 2586a. Legay F. Canad. J. Phys., 1960, **38**, 797.
2587. Leifson S. W. Astrophys. J., 1926, **63**, 73.
2588. Leitgeb W. Z. anorg und allgem. Chem., 1931, **202**, 305.
2589. Lejeune J. M. Bull. Soc. roy sci. Liège, 1945, **14**, 318.
2590. Lejeune J. M., Rosen B. Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1945, **14**, 322.
2591. Lemoine M. C. Ann. chim. phys., 1877, **12**, 145.
2592. Lennard-Jones J. E. Trans. Faraday Soc., 1934, **30**, 70.
2593. Lennard-Jones J. E., Cook W. R. Proc. Roy. Soc. A, 1927, **115**, 334.
2594. Lennard-Jones J. E., Pople J. A. Disc. Faraday Soc., 1951, **10**, 9.
2595. Le Roy D. J., Steacie E. W. R. J. Chem. Phys., 1944, **12**, 117.
2596. Levi H. Dissertation. Berlin, 1934.
2597. Levin A., Meyer C. F. J. Opt. Soc. America, 1928, **16**, 137.
2598. Levkovits H. C., Fain J., Madsen F. A. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1690.
2599. Lévy H. A., Brockway L. O. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1662.
2600. Lévy H. A., Brockway L. O. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 2085.
2601. Lewis B., Elbe G. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 63.
2602. Lewis C. M., Houston W. V. Phys. Rev., 1933, **44**, 903.
2603. Lewis G. N., Lacey W. N. J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 1976.
2604. Lewis G. N., Randall M. Thermodynamik und freie Energie chemischer Substanzen. Wien, 1927.
2605. Lewis L. C. Z. Phys., 1931, **69**, 786.
2606. Lewis M. N., White J. U. Phys. Rev., 1939, **55**, 894.
2607. Libby W. F. J. Chem. Phys., 1943, **11**, 101.
2608. Libby W. F. J. Chem. Phys., 1947, **15**, 339.
2609. Lide D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3548.
2610. Lide D. R. Phys. Rev., 1952, **87**, 227.
- 2610a. Lide D. R., Mann D. E. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1129.
2611. Lide D. R., Mann D. E., Fristrom R. M. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 734.
2612. Liebermann L. N. Phys. Rev., 1941, **60**, 497.
2613. Liehr A. D. Z. Naturforsch. a, 1956, **11**, 752.
2614. Lien W. H., Phillips N. E. J. Chem. Phys., 1928, **29**, 1415.
2615. Ling D. Astrophys. J., 1959, **129**, 516.
2616. Lindeman L. P., Guffy J. C. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 247.
2617. Lindeman L. P., Wilson M. K. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 242.
2618. Lindholm E. Naturwissenschaften, 1939, **27**, 470.
2619. Lindholm E. Arkiv mat. astron. fys. B, 1943, **29**, 1.
- 2619a. Linevsky M. J. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 587.
2620. Linke R., Rohrman W. Z. phys. Chem. B, 1937, **35**, 256.
2621. Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 1940, **36**, 527.

2622. Linnett J. W., Poë A. J. *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1033.
2623. Linton E. P., Maass O. *Canad. J. Res.*, 1932, **7**, 81.
2624. Lippincott E. R. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1678.
2625. Lippincott E. R., Schroeder R. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1131.
2626. Livey D. T., Murray P. *J. Nucl. Energy*, 1956, **2**, 202.
2627. Livingston R. L. *Annual Rev. Phys. Chem.*, 1954, **5**, 395.
2628. Livingston R. L., Brockway L. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 719.
2629. Livingston R. L., Lyon D. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1283.
2630. Livingston R. L., Rao C. N. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 285.
2631. Livingston R. L., Rao C. N. R., Kaplan L. H., Rocks L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5368.
2632. Livingston R. L., Vaughan G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2711.
2633. Livingston R. L., Vaughan G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4866.
2634. Lochte-Holtgreven W., Bown C. E. H. *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 698.
2635. Lochte-Holtgreven W., Dieke G. H. *Ann. Physik*, 1929, **3**, 937.
2636. Lochte-Holtgreven W., Vander Vleugel E. S. *Z. Phys.*, 1931, **70**, 188.
2637. Lofthus A. *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 780.
2638. Lofthus A. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 494.
2639. Lofthus A., Mulliken R. S. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1010.
2640. Long D. A., Murfin F. S., Williams R. L. *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, **233**, 251.
2641. Long E. A., Kemp J. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1828.
2642. Long L. H. *Proc. Roy. Soc. A*, 1949, **198**, 62.
2643. Long M. W., Williams Q., Wetherly T. L. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 508.
2644. Long R. W., Hildebrand J. H., Morrel W. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 182.
2645. Loomis F. W. *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 112.
2646. Loomis F. W., Brandt W. H. *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 55.
2647. Loomis F. W., Nusbaum R. E. *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1447.
2648. Lord G., Woolf A. *J. Chem. Soc.*, 1954, 2546.
2649. Lord R. C., Blanchard E. R. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 707.
2650. Lord R. C., McCubbin T. K. *J. Opt. Soc. America*, 1957, **47**, 689.
2651. Lord R. C., Ocampo J. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 260.
2652. Lord R. C., Venkateswarlu P. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1237.
2653. Lord R. C., Wright N. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 642.
2654. Lorentzen H. L. *Acta chem. scand.*, 1953, **7**, 1335.
2655. Lorenz R., Herz W. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1921, **117**, 103.
2656. Lorenz R., Woolcock J. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1928, **176**, 289.
2657. Lorenzelli V., Möller K. D. *C. r. Acad. sci.*, 1959, **248**, 1980.
2658. Losac G., Castineira C. M. *Rev. acad. cienc. exact. fis.-quim. y mat. Zaragoza*, 1956, **11**, 21.
2659. Lossing F. P. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1957, **67**, 499.
2660. Lossing F. P., Ingold K. U., Henderson J. H. S. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 621.
2661. Lossing F. P., Ingold K. U., Henderson J. H. S. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1489.
- 2661a. Loughran E. D., Mader C. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1578.
2662. Lovell R. J., Stephenson C. V., Jones E. A. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1953.
2663. Low W. *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1664.
2664. Low W., Townes C. H. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 244.
2665. Lowater F. *Astrophys. J.*, 1906, **23**, 324.
2666. Lowater F. *Proc. Phys. Soc.*, 1932, **44**, 51.
2667. Lowater F. *Philos. Trans. Roy. Soc.*, (L.), A, 1935, **234**, 355.
2668. Lowry H. H., Erickson W. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 2729.
2669. Lu C. S., Hughes S. W., Giguere P. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1507.
2670. Ludlam E. B. *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 617.
2671. Lueg P., Hedfeld K. *Z. Phys.*, 1932, **75**, 512.
2672. Luft N. W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 179.
2673. Luft N. W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1900.
2674. Luft N. W. *Disc. Faraday Soc.*, 1953, **14**, 139.
2675. Luft N. W. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1814.
2676. Luft N. W. *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 928.
2677. Luft N. W. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 973.
2678. Luft N. W. *Monatsh. Chem.*, 1955, **86**, 474.
2679. Luft N. W. *Monatsh. Chem.*, 1955, **86**, 528.
2680. Luft N. W. *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 46.
2681. Lutz O. *Ingr.-Arch.*, 1948, **16**, 377.

2682. Maass O., Hiebert P. G. J. Amer. Chem. Soc., 1924, **46**, 2693.
2683. Maass O., Menni J. H. Proc. Roy. Soc. A, 1926, **110**, 198.
2684. McAfee K. B. Doctoral Thesis. Harvard, 1949.
2685. McAfee K. B. Phys. Rev., 1950, **78**, 340.
2686. McAfee K. B. Phys. Rev., 1951, **82**, 971.
2687. McCallum K. J., Leifer E. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 505.
- 2687a. McCarty L. V., Kasper J. S., Horn F. H., Decker B. F., Newkirk A. E. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 2592.
2688. McCarty M., Robinson G. W. J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 4472.
- 2688a. McCarty M., Robinson G. W. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1959, **56**, 723.
2689. McCarty M., Robinson G. W. Spectrochim. acta, 1959, N. 9, 752.
2690. McCormack K. E., Schneider W. G. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1269.
2691. McCormack K. E., Schneider W. G. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1273.
2692. McCormack K. E., Schneider W. G. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 845.
2693. McCormack K. E., Schneider W. G. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 849.
2694. McCormack K. E., Schneider W. G. Canad. J. Chem., 1951, **29**, 699.
2695. McCoubrey J. C., Singh N. M. Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, 887.
2696. McCubbin T. K. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 668.
2697. McCulloh K. E., Glockler G. Phys. Rev., 1953, **89**, 145.
2698. McCullough J. P., Finke H. L., Hubbard W. N., Good W. D., Pennington R. E., Messerly J. F., Waddington G. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 2661.
2699. McCullough J. P., Pennington R. E., Waddington G. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4439.
2700. McDonald G. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5539.
- 2700a. McDonald R. A., Stull D. R. J. Phys. Chem., 1961, **65**, 1918.
2701. McDougall G., Stoner E. C. Philos. Trans. Roy. Soc. (L.) A, 1938, **237**, 67.
2702. McDowell C. A., Warren J. W. Disc. Faraday Soc., 1951, **10**, 53.
2703. McDowell C. A., Warren J. W. Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 1084.
- 2703a. McEwen K. L. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 180.
2704. McGallum K. J., Mayer J. E. J. Chem. Phys., 1943, **11**, 56.
2705. McGee P. R., Cleveland F. F., Meister A. G., Decker C. E., Miller S. I. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 242.
2706. McGee P. R., Cleveland F. F., Miller S. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1044.
2707. McGraw J. J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 3683.
2708. McIntosh D. J. Phys. Chem., 1907, **11**, 306.
2709. McIntosh R. L., Dacey J. R., Maass O. Canad. J. Res., B, 1939, **17**, 241.
2710. McKean D. C. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1002.
2711. McKean D. C., Schatz P. N. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 316.
2712. McKellar A. Phys. Rev., 1933, **44**, 155.
2713. McKellar A. Phys. Rev., 1934, **45**, 761.
2714. McKellar A. Publs. Astron. Soc. Pacif., 1941, **53**, 233.
2715. McKellar A. Publs. Domin. Astrophys. Observ., 1942, **7**, 251.
2716. McKellar A. Astrophys. J., 1948, **108**, 453.
2717. McKellar A., Jenkins F. A. Publs. Domin. Astrophys. Observ., 1939, **7**, 155.
2718. McKinley J. D. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1258.
2719. McKinley J. D., Garvin D., Boudart M. J. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 784.
2720. Mackle H., Sutton L. E. Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 937.
2721. McLain W. H., Scheller K. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 173.
2722. McMath R. R., Mohler O. C., Goldberg L. Astrophys. J., 1949, **109**, 17.
2723. McMorris J., Yost D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 2625.
2724. McMurry H. L. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 231.
2725. McRae D., Van Voorhis C. C. J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 547.
2726. Madigan J. R., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 119.
2727. Madigan J. R., Cleveland F. F., Boyer W. M., Bernstein R. B. Phys. Rev., 1950, **77**, 740.
2728. Madigan J. R., Cleveland F. F., Boyer W. M., Bernstein R. B. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1081.
2729. Mador J. H., Quinn R. S. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1837.
2730. Maeder R. Helv. phys. acta, 1948, **21**, 411.
2731. Maeder R., Miescher E. Nature, 1948, **161**, 393.

2732. Magnus A. Phys. Z., 1913, **14**, 5.
2733. Magnus A. Ann. Physik, 1923, **70**, 303.
2734. Magnus A., Danz H. Ann. Physik, 1926, **81**, 407.
- 2734a. Magnus A., Hodler A. Ann. Physik, 1926, **80**, 808.
2735. Magnuson D. W. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1071.
2736. Magnuson D. W. Phys. Rev., 1951, **83**, 485.
2737. Magnuson D. W. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 380.
2738. Mah A. D. J. Phys. Chem., 1957, **61**, 1572.
- 2738a. Mah A. D., King E. G., Weller W. W., Christensen A. U. Thermodynamic Properties of Aluminium Nitride U. S. Bur. of Mines, report 5716, Washington, 1961.
2739. Mahanti P. C. Phys. Rev., 1932, **42**, 609.
2740. Mahanti P. C. Z. Phys. 1934, **88**, 550.
2741. Mahanti P. C. Proc. Phys. Soc., 1934, **46**, 51.
2742. Mahanti P. C. Indian J. Phys., 1935, **9**, 455.
2743. Mahla K. Z. Phys., 1933, **81**, 625.
2744. Maier C. G. U. S. Bur. Mines. Techn. Pap. 360, 1925.
- 2744a. Maier C. G., Anderson C. T. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 513.
2745. Maier C. G., Kelley K. K. J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 3243.
2746. Majumdar K., Varshni V. P. Indian J. Phys., 1954, **28**, 209.
2747. Majumdar W. C. Indian J. Phys., 1949, **23**, 465.
2748. Makanski M. M., Muendel C. H., Selke W. A. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 40.
2749. Malý J., Kuc' a L. Чехосл. физич. ж., 1955, **5**, 30.
2750. Manchester F. D. Canad. J. Phys., 1959, **37**, 525.
2751. Mann D. E., Acquista N., Plyler E. K., J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1949.
2752. Mann D. E., Acquista N., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1586.
2753. Mann D. E., Acquista N., Plyler E. K. J. Res. NBS, 1954, **52**, 67.
2754. Mann D. E., Acquista N., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2122.
2755. Mann D. E., Ball J. J., Moore J. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 292.
2756. Mann D. E., Broida H. P., Squires B. E. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 348.
2757. Mann D. E., Fano L. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1665.
2758. Mann D. E., Fano L., Meal J. H., Shimouchi T. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 51.
2759. Mann D. E., Meal J. H., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1018.
2760. Mann D. E., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1989.
2761. Mann D. E., Plyler E. K. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 773.
- 2761a. Mann D. E., Thrush B. A. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 1732.
- 2761b. Mann D. E., Thrush B. A., Lide D. R., Ball J. J., Acquista N., J. Chem. Phys., 1961, **34**, 420.
2762. Mann M. M., Hustrulid A., Tate J. T. Phys. Rev., 1940, **58**, 340.
2763. Manning M. F. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 136.
2764. Marais E. J. Thesis, University of Stellenbosch, 1945,
2765. Marais E. J. Phys. Rev., 1946, **70**, 499.
2766. Marais E. J., Verleger H. Phys. Rev., 1950, **80**, 429.
2767. Margenau H. Phys. Rev., 1930, **36**, 1782.
2768. Margrave J. L. J. Chem. Phys. 1954, **22**, 636.
2769. Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1937.
2770. Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1954, **58**, 258.
2771. Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 475.
2772. Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 715.
2773. Margrave J. L. Bull. Chem. Thermod., 1958, **1**, 11.
2774. Margrave J. L. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1432.
2775. Margrave J. L. Physico-Chemical Measurements at High Temperatures, London, 1959, 353.
2776. Margrave J. L., Soulen J. R., Leroi G. E., Randall P. XVI Intern. Congress of Pure and Appl. Chemistry. Paris, 1957, Resumés des Communication, p. 162.
2777. Margrave J. L., Stapitanonda P. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 1231.
2778. Margrave J. L., Wieland K. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1552.
2779. Maron S. H., Turnbull D. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2195.
2780. Marr G. V. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 1265.
2781. Marr G. V., Nicholls R. W. Canad. J. Phys., 1955, **33**, 394.
2782. Marriott J., Craggs J. D. J. Electronics, 1956, **1**, 405.
- 2782a. Marriott J., Craggs J. D. J. Electron and Control, 1957, **3**, 194.
2783. Marsden D. G. H. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1144.

2784. Marschall J. G., Staveley L. A. K. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 19.
- 2784a. Martin A. J., Moore A. *J. Less-Common Metals*, 1959, **1**, 85.
2785. Martin D. L. *Philos. Mag.*, 1955, **46**, 751.
2786. Martin D. L. *Proc. Roy. Soc. A*, 1960, **254**, 433.
- 2786a. Martin D. L. *Proc. Roy. Soc. A*, 1960, **254**, 444.
2787. Martin E. V. *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 167.
2788. Martin H., Harnish H., Pohl M. *Z. Elektrochem.*, 1959, **63**, 645.
2789. Martin J. J., Hou Y. C. *A. I. Ch. E. Journal*, 1955, **1**, 142.
2790. Martin L. C. *Proc. Roy. Soc. A*, 1913, **89**, 123.
2791. Martin W. C. *J. Opt. Soc. America*, 1959, **49**, 1071.
2792. Martinek F. *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids*. New York — Toronto — London, 1959, 130.
2793. Mason E. A., Kreevoy M. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5808.
- 2793a. Massey J. T., Beard C. I. Jen C. K., *J. Molecul. Spectrosc.*, 1960, **5**, 405.
2794. Massey J. T., Bianco D. R. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 442.
2795. Massey J. T., Hart R. W. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 942.
2796. Masi J. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4738.
2797. Masi J. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2276.
2798. Masi J. F. *Trans. ASME*, 1954, **76**, 1067.
2799. Masiá A. P., Peña M. D. *An. Real soc. esp. fis. y quim.*, Ser. B, 1958, **54**, 661.
2800. Maslan F. D., Littman T. M. *Industr. and Engng. Chem.*, 1953, **45**, 1566.
2801. Mason E. A., Vanderslice J. T. *Industr. and Engng. Chem.*, 1958, **50**, 1033.
2802. Matheson G. L., Maass O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 674.
2803. Mathias E., Crommelin C. A. *Ann. phys.*, 1936, **5**, 137.
2804. Mathias E., Crommelin C. A. *Communs. Kamerlingh Onnes Lab., Univ. Leiden*, 1936, 79.
2805. Mathias E., Crommelin C. A., Onnes H. K. *Communs. Kamerlingh Onnes Lab., Univ. Leiden*, 1921, No. 157.
2806. Mathias E., Onnes H. K. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1911, **13**, 939.
2807. Mathias E., Onnes H. K., Crommelin C. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1915, **17**, 953.
2808. Mathieson L., Rees A. L. G. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 753.
2809. Mathis-Noel M. R. *J. phys. et radium*, 1951, **12**, 764.
2810. Matignon C., Marchal G. *C. r. Acad. sci.*, 1926, **183**, 927.
- 2810a. Maïossi F., Bluschke H. *Z. Phys.*, 1938, **108**, 295.
2811. Mattauich J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 4125.
2812. Mattraw H. C., Pachucki C. F., Hawkins N. J. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1117.
2813. Matutano J. R. B. *An. Real soc. esp. fis. y quim.*, Ser. A, 1949, **45**, 449.
2814. Maucherat M. *J. phys. et radium*, 1939, No. 10, 441.
2815. Maverick G. *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1929, **27**, 36.
2816. Maxwell L. R., Hendricks S. B., Deming L. S. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 626.
2817. Maxwell L. R., Hendricks S. B., Mosley V. M. *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 699.
2818. Maxwell L. R., Hendricks S. B., Mosley V. M. *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 968.
2819. Maydel J. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1929, **178**, 113.
2820. Mayer H. *Z. phys. Chem.*, 1924, **113**, 220.
2821. Mayer J., Helmholtz H. *Z. Phys.*, 1932, **75**, 19.
2822. Mayer J. E., Goepfert-Mayer M. *Statistical Mechanics*. Wiley, 1940.
2823. Mayer J. E., Wintner J. H. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 301.
2824. Meads P. F., Forsythe W. R., Giauque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1902.
2825. Mears W., Stahl R. *Thermochem. Bull.* 1956, **2**, 5.
2826. Mears W. H., Stahl R. F., Orfeo S. R., Shair R. C., Kells L. F., Thompson W., McCann H. *Industr. and Engng. Chem.*, 1955, **47**, 1449.
2827. Mecke R. *Ann. Physik*, 1923, **71**, 104.
2828. Mecke R. *Phys. Z.*, 1925, **26**, 217.
2829. Mecke R. *Naturwissenschaften*, 1929, **17**, 122.
2830. Mecke R. *Z. phys. Chem. B*, 1932, **17**, 1.
2831. Mecke R. *Z. Phys.*, 1933, **81**, 313.
2832. Mecke R., Guillery M. *Phys. Z.*, 1927, **28**, 514.
2833. Mecke R., Ziegler R. *Z. Phys.*, 1936, **101**, 405.
2834. Medard L. *C. r. Acad. sci.*, 1946, 222, 1491.
2835. Meggers W. F. *J. Res. NBS*, 1933, **10**, 669.
2836. Meggers W. F., Moore C. E. *J. Opt. Soc. America*, 1953, **43**, 422.

2837. Meichsner A., Roth W. A. Z. Elektrochem., 1934, **40**, 19.
2838. Meinel A. B. Astrophys. J., 1950, **111**, 207.
2839. Meinel A. B. Astrophys. J., 1950, **111**, 433.
2840. Meinel A. B. Astrophys. J., 1950, **111**, 555.
2841. Meinel A. B. Astrophys. J., 1950, **112**, 120.
2842. Meinel A. B. Astrophys. J., 1950, **112**, 502.
2843. Meinel A. B. Astrophys. J., 1951, **114**, 431.
2844. Meissner H. P. Chem. Engng. Progr., 1949, **45**, 149.
2845. Meissner H. P., Redding E. M. Industr. and Engng. Chem., 1942, **34**, 521.
2846. Meissner W., Scheffers H. Phys. Z., 1933, **34**, 48.
2847. Meissner W., Scheffers H. Phys. Z., 1933, **34**, 245.
- 2847a. Meister A. G., Cleveland F. F. Amer. J. Phys., 1946, **14**, 13.
2848. Meister A. G., Dowling J. M., Bielecki A. J. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 941.
2849. Meister A. G., Rosser S. E., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 346.
2850. Meister A. G., Voelz F. L. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 158.
2851. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London — New York — Toronto, 1931.
2852. Melville H. W., Gray S. C. Trans. Faraday Soc., 1936, **32**, 1026.
2853. Menzies A. W. C. Z. phys. Chem., 1927, **130**, 90.
- 2853a. Merrill P. W. Publs. Astron. Soc. Pacif. 1926, **38**, 175.
- 2853b. Meschi D. J., Chupka W. A., Berkowitz J. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 530.
2854. Meschi D. J., Myers R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 6220.
2855. Meschi D. J., Myers R. J. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 311.
2856. Meschi D. J., Myers R. J. J. Molecul. Spectrosc., 1959, **3**, 405.
2857. Messer C. E., Damon E. B., Maybury P. C. U. S. Atomic Energy Comm. No. YO-3958, 1955.
2858. Messer C. E., Damon E. B., Maybury P. C., Seales J. M., Seales R. A. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 220.
2859. Messer C. E., Fasolino L. G., Thalmayer C. E. J. Amer. Chem. Soc. 1955, **77**, 4524.
2860. Messerly G. H., Aston J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 886.
2861. Metlay M., Kimball G. E. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 774.
2862. Metlay M., Kimball G. E. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 779.
2863. Metropolis N. Phys. Rev., 1941, **60**, 295.
2864. Metropolis N., Beutler H. Phys. Rev., 1940, **58**, 1078.
2865. Meyer C. F., Levin A. A. Phys. Rev., 1929, **34**, 44.
2866. Meyer E. G., Buell C. E. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 744.
2867. Meyer G. Phys. Z., 1921, **22**, 76.
2868. Meyers C. H. J. Res. NBS, 1948, **40**, 457.
2869. Meyers C. H., Jessup R. S. Refrig. Engng., 1925, **11**, 345.
2870. Meyers C. H., Van Dusen M. S. J. Res. NBS, 1933, **10**, 381.
2871. Michels A. Z. Naturforsch. a, 1957, **12**, 887.
2872. Michels A. Appl. Scient. Res. A, 1952, **3**, 253.
2873. Michels A. Physica, 1952, **18**, 128.
2874. Michels A., Blaisse B., Michels C. Proc. Roy. Soc. A, 1937, **160**, 358.
2875. Michels A., De Graaff W., Wassenaar T., Levelt J. M. H., Louwerse P. Physica, 1959, **25**, 25.
2876. Michels A., De Graaff W., Wolkers G. J. Physica, 1959, **25**, 1097.
2877. Michels A., Geldermans M. Physica, 1942, **9**, 967.
2878. Michels A., Gerver A. G. Ann. Physik, 1933, **16**, 745.
2879. Michels A., Goudekot M. Physica, 1941, **8**, 347.
2880. Michels A., Goudekot M. Physica, 1941, **8**, 353.
2881. Michels A., Goudekot M. Physica, 1941, **8**, 387.
2882. Michels A., Levelt J., De Graaff W. Physica, 1958, **24**, 659.
2883. Michels A., Levelt J. M., Wolkers G. J. Physica, 1958, **24**, 769.
2884. Michels A., Lunbeck R. J., Wolkers G. J. Physica, 1951, **17**, 801.
2885. Michels A., Lupton J. M., Wassenaar T., De Graaff W. Physica, 1952, **18**, 121.
2886. Michels A., Michels C. Proc. Roy. Soc. A, 1935, **153**, 201.
2887. Michels A., Michels C. Proc. Roy. Soc. A, 1937, **160**, 348.
2888. Michels A., Michels C., Wouters H. Proc. Roy. Soc. A, 1935, **153**, 214.
2889. Michels A., Nederbragt G. W. Physica, 1935, **2**, 1000.
2890. Michels A., Schamp H. W., De Graaff W. Physica, 1954, **20**, 1209.
2891. Michels A., Visser A. Physica, 1952, **18**, 114.
2892. Michels A., Wassenaar T., Louwerse P. Physica, 1954, **20**, 99.

2893. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., Dawson J. *Physica*, 1956, **22**, 17.
2894. Michels A., Wijker H., Wijker H. *Physica*, 1949, **15**, 627.
2895. Michels A., Wijker H., Wijker H. *Physica*, 1949, **15**, 689.
2896. Michels A., Wouters H. *Physica*, 1941, **8**, 923.
2897. Michels A., Wouters H., Boer J. *Physica*, 1934, **1**, 587.
2898. Mickley H. S. Note on recommended values for some thermodynamic properties of hydrogen peroxide. M. I. T. Report, No. 10 DJC, 6351, Nord-9107 Fask C. Sept. 1946.
2899. Middleton W. J., Sharkey W. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 803.
2900. Mie K. *Z. Phys.*, 1934, **91**, 475.
2901. Miehr W., Immke H., Kratzert J. *Tonind.-Ztg.*, 1926, **50**, 1671.
2902. Miehr W., Immke H., Kratzert J. *Tonind.-Ztg.*, 1926, **50**, 1791.
2903. Mielenz W., Wartenberg H. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1921, **116**, 267.
2904. Miescher E. *Helv. phys. acta*, 1935, **8**, 279.
2905. Miescher E. *Helv. phys. acta*, 1936, **9**, 693.
2906. Miescher E. *Canad. J. Phys.*, 1955, **33**, 355.
2907. Miescher E. *Helv. phys. acta*, 1956, **29**, 135.
2908. Miescher E. *Helv. phys. acta*, 1956, **29**, 401.
2909. Miescher E., Chretien M. *Nature*, 1949, **163**, 996.
2910. Migeotte M., Neven L., Vigroux E. *Physica*, 1952, **18**, 982.
2911. Migeotte P., Rosen B. *Bull. Soc. roy. sci. Liege*, 1950, **19**, 343.
- 2911a. Mikawa Y. *J. Chem. Soc. Japan.*, 1960, **81**, 1512.
2912. Millar R. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 207.
2913. Miller C. E. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 902.
- 2913a. Miller F. A., Wilkins C. H. *Analyt. Chem.*, 1952, **24**, 1253.
2914. Miller R. C., Kusch P. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 860.
- 2914a. Miller R. F., Curl R. F. *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1847.
2915. Miller S. L., Aamogt L. C., Dousmanis G., Townes C. H., Kraitchman J. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1112.
2916. Miller S. L., Townes C. H. *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 537.
2917. Milligan D. E., Brown H. W., Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1080.
2918. Milligan D. E., Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1405.
2919. Millon J., Herman L. *C. r. Acad. sci.*, 1944, **218**, 152.
- 2919a. Mills I. M. *Spectrochim. acta*, 1960, **16**, 35.
2920. Mills I. M., Thompson H. W., Williams R. L. *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **218**, 29.
2921. Milne T. A. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 717.
2922. Milne T. A., Cubicciotti D. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 846.
2923. Milne T. A., Gilles P. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6115.
2924. Minkoff G. J. *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **2**, 151.
- 2924a. Mirri A. M., Guarnieri A., Favero P. *Nuovo cimento*, 1961, **19**, 1189.
- 2924b. Mitra M. *Indian J. Phys.*, 1938, **12**, 9.
2925. Mitra S. S. *Z. Phys.*, 1955, **140**, 531.
2926. Mixter W. G. *Amer. J. Sci. A*, 1907, **24**, 130.
2927. Mixter W. G. *Amer. J. Sci. A*, 1906, **22**, 13.
2928. Miyazawa T. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 421.
2929. Mizushima M., Hill R. M. *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 745.
2930. Mockler R. C., Bird G. R. *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1837.
2931. Moe G., Duncan A. B. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3140.
2932. Moers K. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1920, **113**, 179.
2933. Moffitt W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, **210**, 224.
2934. Mohler O. C., Benedict W. C. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 702.
2935. Moissan H., Gauthier H. *C. r. Acad. sci.*, 1893, **116**, 924.
2936. Moles A. *Bull. Soc. chim. France*, 1950, 1006.
2937. Moller C. K., Stoicheff B. P. *Canad. J. Phys.*, 1954, **32**, 634.
2938. Monfils A., Duchesne J. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1415.
2939. Monfils A., Rosen B. *Nature*, 1949, **164**, 713.
- 2939a. Monostori B., Weber A. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1867.
2940. Montgomery C. W., Kassel L. S. *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 417.
2941. Moore Ch. E., Atomic Energy Levels, v. I, II, III. Circ. NBS, No. 467. Washington 1949—1958.
2942. Moore G. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1700.
2943. Moore G. E. *J. Opt. Soc. America*, 1953, **43**, 1045.
2944. Moore G. E., Allison H. W., Struthers J. D. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1572.

2945. Moose J. E., Parr S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1924, **46**, 2656.
- 2945a. Moran T. I., Trischka J. W. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 923.
2946. Morcillo J., Herranz J., Biarge J. F. Spectrochim. acta, 1959, **14**, 110.
2947. Morgan F. Phys. Rev., 1936, **49**, 47.
2948. Morgan F. Phys. Rev., 1936, **50**, 603.
2949. Morgan H. W., Goldstein J. H. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1025.
2950. Morgan H. W., Staats P. A., Goldstein J. H. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 337.
2951. Morgan H. W., Staats P. A., Goldstein J. H. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 1212.
2952. Mörköfer W. Dissertation. Basel, 1925.
- 2952a. Morino Y., Iijima T., Murata Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, **33**, 46.
2953. Morino Y., Kimura M., Nasegawa M. J. Chem. Soc. Japan, 1946, **67**, 115.
- 2953a. Morino Y., Nakamura Y., Iijima T. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 643.
2954. Morris C. S. Phys. Rev., 1931, **38**, 141.
2955. Morrison J. A., Patterson D., Dugdale J. S. Canad. J. Chem., 1955, **33**, 375.
- 2955a. Morrison J. D., Hürzeler H., Inghram M. G., Stanton H. E. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 821.
2956. Morrison J. D., Stanton H. E. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 9.
2957. Morrow J. C., Stephenson C. C. Amer. Chem. Soc., Abstr. Papers, 1956, 25.
2958. Morse P. M. Phys. Rev., 1929, **34**, 57.
2959. Mosesman M. A., Pitzer K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2348.
2960. Mould H. M., Price W. C., Wilkinson G. R. Spectrochim. acta, 1959, **5**, 313.
- 2960a. Mould H. M. Price W. C., Wilkinson G. R. Spectrochim. acta, 1960, **16**, 479.
2961. Moureu H., Magat M., Wetoff G. C. r. Acad. sci., 1937, **205**, 276.
2962. Moureu H., Magat M., Wetoff G. C. r. Acad. sci., 1937, **205**, 545.
2963. Moureu H., Magat M., Wetoff G. Proc. Indian Acad. Sci. A, 1938, **8**, 356.
2964. Moureu H., Rosen B., Wetoff G. C. r. Acad. sci., 1939, **209**, 207.
2965. Muetterties E. L., Phillips W. D. J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 1084.
2966. Mulder E., van der Meulen H. G. L. Recueil trav. chim., 1882, **I**, 65.
2967. Mulder E., van der Meulen H. G. L. Recueil trav. chim., 1882, **1**, 73.
2968. Muller L. Ann. Physik, 1927, **82**, 39.
2969. Müller W. Z. phys. Chem., 1926, **123**, I.
2970. Muller W. J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 860.
- 2970a. Mulligan J. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 349.
2971. Mulligan J. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1428.
2972. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1925, **25**, 259.
2973. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1925, **26**, 319.
2974. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1925, **26**, 561.
2975. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1928, **32**, 213.
2976. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys., 1930, **2**, 60.
2977. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys., 1930, **2**, 84.
2978. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1930, **36**, 1140.
2979. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1931, **37**, 733.
2980. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1931, **38**, 836.
2981. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys., 1931, **3**, 89.
2982. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys., 1932, **4**, 1.
2983. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys. 1932, **4**, 3.
2984. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys., 1932, **4**, 80.
- 2984a. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1932, **41**, 751.
2985. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1933, **1**, 492.
2986. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1933, **43**, 279.
2987. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1934, **46**, 549.
2988. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 506.
2989. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 513.
2990. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 517.
2991. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 564.
2992. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 720.
2993. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1936, **50**, 1017.
2994. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1936, **50**, 1028.
2995. Mulliken R. S. J. Phys. Chem., 1936, **41**, 5.
2996. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1937, **51**, 310.
2997. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1939, **56**, 778.
2998. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1940, **57**, 500.
2999. Mulliken R. S. Revs. Mod. Phys., 1942, **14**, 204.

3000. Mulliken R. S. Symposium on Mol. Phys. Nikko, Japan, 1953, 17—22.
3001. Mulliken R. S. The Threshold of Space, London, 1957, p. 169.
3002. Mulliken R. S. Canad. J. Chem., 1958, **36**, 10.
3003. Mulliken R. S., Christy A. Phys. Rev., 1931, **38**, 87.
- 3003a. Mulliken R. S., Roothaan C. C. J. Chemical Revs., 1947, **41**, 219.
3004. Mulliken R. S., Stevens D. S. Phys. Rev., 1933, **44**, 720.
3005. Murai T. Progr. Theoret. Phys., 1952, **7**, 345.
3006. Murata H., Palm A., Meister A. G. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 702.
3007. Murphy G. M. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 344.
3008. Murphy G. M., Schoen C. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 98.
3009. Murphy G. M., Vance J. E. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 426.
3010. Murphy G. M., Vance J. E. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 806.
3011. Murray F. E., Mason S. G. Canad. J. Chem., 1955, **33**, 1399.
3012. Murthy A. R. V. Proc. Indian Acad. Sci. A, 1952, **36**, 388.
3013. Muthman W., Weiss L., Metzger J., Ann. Physik, 1907, **355**, 137.
- 3013a. Myers C. E. Dissert. Abstr., 1956, **16**, 864.
3014. Myers C. E., Searsy A. W. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 526.
3015. Myers K. J., Gwinn W. D. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1420.
3016. Myers V. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1442.
3017. Myerson A. L., Taylor F. R., Hanst P. L., J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1309.
3018. Nakamura G. Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, A, 1926, **9**, 315.
3019. Nakamura G. Z. Phys., 1930, **59**, 218.
3020. Narasimham N. A. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 900.
3021. Narasimham N. A. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 1242.
3022. Narayan A. L. Current Sci., 1941, **10**, 75.
- 3022a. Narita S., Ichinohe S., Enomoto S. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1151.
3023. Naudé S. M. Proc. Roy. Soc. A, 1932, **136**, 114.
3024. Naudé S. M. Nature, 1945, **155**, 426.
3025. Naudé S. M. South African J. Sci., 1945, **41**, 128.
3026. Naudé S. M. Ann. Physik, 1948, **3**, 201.
3027. Naudé S. M., Christy A. Phys. Rev., 1931, **37**, 490.
3028. Naudé S. M., Hugo T. J. Canad. J. Phys., 1953, **31**, 1106.
3029. Naudé S. M., Hugo T. J. Phys. Rev., 1953, **90**, 318.
3030. Naudé S. M., Hugo T. J. Canad. J. Phys., 1954, **32**, 246.
3031. Naudé S. M., Hugo T. J. Canad. J. Phys., 1955, **33**, 573.
3032. Naudé S. M., Hugo T. J. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 64.
3033. Naudé S. M., Verleger H. Proc. Phys. Soc. A, 1950, **63**, 470.
3034. Naudé S. M., Verleger H. Z. Phys., 1950, **128**, 173.
3035. Naylor B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 150.
- 3035a. Neale E., Williams L. T. D. J. Chem. Soc., 1952, 4535.
3036. Neale E., Williams L. T. D. J. Chem. Soc., 1954, 2156.
3037. Neilson E. F., White D. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 5618.
3038. Nelson J. M., Obert E. F., Evanston J. J. Trans. ASME, 1954, **76**, 1057.
- 3038a. Nelson L. S., Kuebler N. A. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 610.
- 3038b. Nelson L. S., Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 372.
3039. Nelson R. C., Benedict W. S. Phys. Rev., 1948, **74**, 703.
3040. Nelson R. C., Plyler E. K., Benedict W. S. J. Res. NBS, 1948, **41**, 615.
3041. Nernst W. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. und allgem. Naturwiss., 1910, 262.
3042. Nernst W. Ann. Physik, 1911, **36**, 395.
3043. Nernst W. Z. Elektrochem., 1916, **22**, 37.
3044. Nernst W., Koref, Lindemann F. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. und allgem. Naturwiss., 1910, 247.
3045. Nernst W., Lindemann F. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. und allgem. Naturwiss., 1911, 494.
3046. Nernst W., Schwers F. Sitzber. kgl. preuss. Akad. Wiss. 1914, 355.
3047. Nespital W. Z. phys. Chem. B, 1932, **16**, 153.
3048. Nethercot A. H., Klein J. A., Townes C. H. Phys. Rev., 1951, **86**, 798.
3049. Neugebauer C. A. Dissert. Abstr., 1957, **17**, 1478.
3050. Neugebauer C. A., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 1318.
3051. Neugebauer C. A., Margrave J. L. Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, **290**, 82.

3052. Neugebauer C. A., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 1043.
3053. Neumann B., Kröger C., Häbeler H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1932, **204**, 81.
3054. Neumann B., Kröger C., Kunz H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1934, **218**, 379.
3055. Neumann B., Müller G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1929, **182**, 235.
3056. Neumann K., Völker E. Z. phys. Chem. A, 1932, **161**, 33.
3057. Neumann K. Z. phys. Chem. A, 1934, **171**, 399.
3058. Nevin T. E. Nature, 1937, **140**, 1101.
3059. Nevin T. E. Philos. Trans. Roy. Soc. (L) A, 1938, **237**, 471.
3060. Nevin T. E. Proc. Roy. Soc. A, 1940, **174**, 371.
3061. Nevin T. E., Murphy T. Proc. Roy. Irish. Acad. A, 1941, **46**, 169.
3062. Newitt D. M. Design of High Pressure Plant and the Properties of Fluids at High Pressures, Oxford University Press, 1940.
3063. Newman R. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 749.
3064. Newsen W. E. Dissert. Abstr., 1956, **16**, 771.
3065. Newton R. H., Dodge B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 4747.
3066. Nicholls R. W. J. Atmos. and Terr. Phys., 1958, **12**, 211.
3067. Nichols N. L., Hause C. D., Noble R. H. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 57.
3068. Nicholson G. A., Schneider W. G. Canad. J. Chem. 1955, **33**, 589.
3069. Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 98.
3070. Nielsen A. H. J. Chem. Phys. 1954, **22**, 659.
3071. Nielsen A. H., Barker E. F. Phys. Rev., 1934, **46**, 970.
3072. Nielsen A. H., Burke T. G., Woltz P. J. H., Jones E. A. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 596.
3073. Nielsen A. H., Jones E. J. Chem. Phys. 1951, **19**, 1117.
3074. Nielsen A. H., Lagemann R. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 36.
3075. Nielsen A. H., Nielsen H. H. Phys. Rev., 1935, **47**, 585.
3076. Nielsen A. H., Nielsen H. H. Phys. Rev., 1935, **48**, 864.
- 3076a. Nielsen A. H., Nielsen H. H. Phys. Rev., 1938, **54**, 118.
3077. Nielsen A. H., Shelton R. D., Fletcher W. H. J. phys. et radium, 1954, **15**, 604.
3078. Nielsen A. H., Woltz P. J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1878.
3079. Nielsen A. H., Yao Y. T. Phys. Rev., 1945, **68**, 173.
3080. Nielsen H. H. Phys. Rev., 1934, **46**, 117.
3081. Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 818.
3082. Nielsen H. H. Phys. Rev., 1941, **59**, 565.
3083. Nielsen H. H. Phys. Rev., 1942, **62**, 422.
3084. Nielsen H. H. Phys. Rev., 1950, **78**, 296.
3085. Nielsen H. H. Revs. Mod. Phys., 1951, **23**, 90.
3086. Nielsen H. H., Nielsen A. H. Phys. Rev., 1945, **68**, 99.
3087. Nielsen H. H., Rao K. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 1078.
3088. Nielsen J. R., Albright J. C. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1566.
3089. Nielsen J. R., Claassen H. H., Smith D. C. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 485.
3090. Nielsen J. R., Claassen H. H., Smith D. C. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 812.
3091. Nielsen J. R., Gullikson C. W., Woollett A. H. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1994.
3092. Nielsen J. R., Liang C. Y., Smith D. C. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1090.
3093. Nielsen J. R., Ward N. E. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 81.
3094. Nier A. O. Phys. Rev., 1950, **77**, 789.
3095. Niira K. J. Phys. Soc. Japan, 1952, **7**, 193.
3096. Niira K., Oohata K. J. Phys. Soc. Japan, 1952, **7**, 161.
3097. Niwa K. J. Chem. Soc. Japan, 1938, **59**, 637.
3098. Noble R. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 799.
3099. Noble R. H., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 667.
- 3099a. Noda T., Matsuoka H. J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 1960, **63**, 465—467, A23.
3100. Noether H. D. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 664.
3101. Nordin N. H., Haslam R. N. Canad. J. Res. A, 1948, **26**, 279.
3102. Norman J., Porter G. Nature, 1954, **174**, 508.
3103. Norrish R. G. W., Oldershaw G. A. Proc. Roy. Soc. A, 1959, **249**, 498.
- 3103a. Norrish R. G. W., Porter R. F., Thrush B. A. Nature, 1952, **169**, 582.
3104. Norrish R. G. W., Porter R. F.,

- Thrush B. A. Proc. Roy. Soc. A, 1953, **216**, 165.
3105. Noury J., Lacam A., M'Hirsi A., Bergeon R., Galatzy L., Vodar B. Proc. Conf. Thermodynamic and Transport Properties Fluids. London, 1957, 48.
3106. O'Brien C. J., Kelley K. K. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 5616.
3107. O'Brien L. J., Alford W. J. Industr. and Engng. Chem., 1951, **43**, 506.
3108. Ochs S. A., Coté R. E., Kusch P. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 459.
3109. Oelsen W., Middel W. Mitt. KWI Eisenforsch. Düsseldorf, 1937, **19**, 1.
3110. Oelsen W., Oelsen O. Z. Elektrochem., 1956, **60**, 157.
3111. Oelsen W., Oelsen O., Thiel D. Z. Metallkunde, 1955, **46**, 555.
3112. Ogawa M. Sci. of Light, 1954, **3**, 39.
3113. Ogawa M. Sci. of Light, 1954, **3**, 87.
3114. Ogawa M. Sci. of Light, 1955, **3**, 90.
3115. Ogawa M., Tanaka Y. J. Chem. Phys. 1959, **30**, 1354.
3116. Ogawa M., Tanaka Y. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 754.
3117. Ogg R. A., Polanyi M. Trans. Faraday Soc., 1935, **31**, 1375.
3118. Ogier J. C. r. Acad. sci., 1878, **87**, 210.
3119. Ohno K., Itoh T. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1267.
3120. Ohno K., Itoh T. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1468.
3121. Oishi J. J. Scient. Res. Inst., 1949, **43**, 220.
- 3121a. Okata T., Morino Y. J. Phys. Soc. Japan, 1961, **16**, 1235.
3122. Okava A. J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, 135.
3123. Okava A. J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, 258.
3124. O'Konski C. T., Higuchi W. J. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1175.
- 3124a. Olafson R. A., Thomas M. A., Welsh H. L. Canad. J. Phys., 1961, **39**, 419.
3125. Olbrich W. Diss. Breslau, 1928.
3126. Oldenberg O. The Threshold of Space. London, 1957, p. 180.
3127. Olette M. C. r. Acad. sci., 1957, **244**, 1033.
3128. Oliver G. D., Cunningham C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5719.
3129. Oliver G. D., Grisard J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 561.
3130. Oliver G. D., Grisard J. W., Cunningham C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5719.
3131. Olmsted C. M. Z. wiss. Photograph., 1906, **4**, 293.
3132. O'Loane J. K. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 669.
3133. O'Loane J. K. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 672.
3134. O'Loane J. K., Wilson M. K. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1313.
- 3134a. Olson W. B. Dissert. Abstr., 1960, **20**, 4545.
3135. Olsson E. Z. Phys., 1932, **73**, 732.
3136. Olsson E. Z. Phys., 1936, **99**, 114.
3137. Olsson E. Z. Phys., 1936, **100**, 656.
3138. Olsson E. Arkiv mat. astr. fys. B, 1937, **25**, No. 30.
3139. Olsson E. Arkiv. mat. astr. fys. B, 1938, **26**, No. 9.
3140. Olsson E. Dissertation. Stockholm, 1938.
3141. Onaka R. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 374.
3142. Onnes H. K., Crommelin C. A. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1910, No. 1186.
3143. Onnes H. K., Crommelin C. A., Cath P. G. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1918, **20**, 178.
3144. Onnes H. K., Kuypers H. A. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, 1924, No. 169a.
3145. Opfiel J. B., Schlinger W. G., Sage B. H. Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, 189.
3146. Ordway G. L., Cross P. C., Bair E. J. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 541.
3147. Oriani R. A., Jones T. S. Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, 248.
3148. Osborn D. W., Garner C. S., Doeschner R. N., Yost D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 3496.
3149. Osborne N. S., Stimson H. F., Ginnings D. C. J. Res. NBS, 1939, **23**, 197.
3150. Ossendriegen W. Z. Phys., 1928, **49**, 167.
3151. Ota Y. Mem. Faculty Sci. Agr., Taihoku Univ., 1935, **15**, 181.
3152. Otero C., Barcelo-Matutano J. R. An. Real. soc. esp. fis. y quim. Ser. B, 1956, **52**, 291.
- 3152a. Ott J. B., Giauque W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 1308.
3153. Otvoš J. W., Stevenson D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 546.
3154. Oura H. Low Temperat. Sci. A, 1951, **6**, 4.
3155. Oura H. J. Phys. Soc. Japan, 1951, **6**, 401.
3156. Oura H., Ninomiya M. Proc. Phys. Soc. Japan, 1943, **25**, 335.
- 3156a. Overend J. Trans. Faraday Soc., 1960, **56**, 310.
3157. Overend J., Evans J. C. Trans. Faraday Soc., 1959, **55**, 1817.
3158. Overstreet R. Master's Thesis Univ. Calif., 1930.

3159. Oxholm M. L., Williams D. Phys. Rev., 1949, **76**, 151.
3160. Ozawa K. Rev. Phys. Chem. Japan, 1959, **29**, 1.
3161. Pace E. L., Pierce L. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1248.
3162. Padgett A. A., Griffing V. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1286.
3163. Page F. M. Disc. Faraday Soc., 1955, **19**, 87.
- 3163a. Page F. M. Trans. Faraday. Soc., 1961, **52**, 359.
3164. Page F. M., Sugden T. M. Nature, 1959, **183**, 1672.
3165. Paillard G. J. phys. et radium, 1955, **16**, 281.
3166. Palik E. D. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 217.
3167. Palik E. D., Rao K. N. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 1174.
3168. Palik E. D., Rao K. N. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1401.
3169. Palm A., Voelz F. L., Meister A. G. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 726.
3170. Palmer K. J. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2360.
3171. Palmer K. J., Elliott N. J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1852.
3172. Pannetier G. C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 817.
3173. Pannetier G., Gaydon A. G. Nature, 1948, **161**, 242.
3174. Pannetier G., Gaydon A. G. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1951, **48**, 221.
3175. Pannetier G., Guenebauth H. C. r. Acad. sci., 1957, **245**, 929.
3176. Pannetier G., Guenebauth H. Bull. Soc. chim. France, 1958, No. 11—12, 1463.
3177. Pannetier G., Guenebauth H. Acta chim. Acad. Scient. hung., 1959, **18**, 347.
3178. Pannetier G., Guenebauth H. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1959, **56**, 129.
3179. Pannetier G., Guenebauth H., Gaydon A. G. C. r. Acad. sci., 1955, **240**, 958.
3180. Pannetier G., Guenebauth H., Gaydon A. G. C. r. Acad. sci., 1958, **246**, 88.
3181. Pao K., Palik E. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2112.
3182. Papee H. M., Canady W. J., Laidler K. J. Canad. J. Chem., 1956, **34**, 1677.
3183. Papousek D. Z. phys. Chem. DDR, 1959, **211**, 361.
- 3183a. Papousek D. Trans. Faraday Soc., 1961, **57**, 884.
- 3183b. Papousek D. Collection czechoslov. Chem. Com., 1961, **26**, 1909.
3184. Parker A. E. Phys. Rev., 1932, **41**, 274.
3185. Parker A. E. Phys. Rev., 1933, **44**, 90.
3186. Parker A. E. Phys. Rev., 1933, **44**, 914.
3187. Parker A. E. Phys. Rev. 1934, **45**, 752.
3188. Parker A. E. Phys. Rev., 1935, **47**, 349.
3189. Parker T. W., Robinson P. L. J. Chem. Soc., 1927, 2977.
3190. Parkinson D. H., Quarrington J. E. Proc. Phys. Soc. A, 1955, **68**, 762.
3191. Parkinson W. H., Nicholls R. W. Shock Tube Spectroscopy. I. The Shock Excitation of Powdered Solids. The University of Western Ontario. Department of Physics, 1959.
3192. Parks S., Kelley K. K. J. Phys. Chem., 1926, **30**, 47.
3193. Parr R. G. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 711.
3194. Partington J. R., Neville H. H. J. Phys. and Colloid Chem., 1951, **55**, 1550.
3195. Paton R. F., Almy G. M. Phys. Rev., 1931, **37**, 1710.
3196. Patnaik K. Current Sci., 1952, **21**, 6.
3197. Patrick C. R. Tetrahedron, 1958, **4**, 26.
3198. Pätz K. Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, **285**, 29.
3199. Paul F. W., Knauss H. P. Phys. Rev., 1938, **54**, 1072.
3200. Pauling L. Proc. Roy. Soc. A, 1927, **114**, 191.
3201. Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 2680.
3202. Pauling L. Proc. Nat. Inst. Sci. India A, 1956, **25**, 1.
3203. Pauling L., Brockway L. O. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 2684.
3204. Pauling L., Brockway L. O. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1223.
3205. Pauling L., Simonetta M. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 29.
3206. Pauling L., Springall H. D., Palmer K. J. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 927.
3207. Pearlman N., Keesom P. H. Phys. Rev., 1952, **88**, 398.
3208. Pearse R. W. B. Proc. Roy. Soc. A, 1929, **122**, 442.
3209. Pearse R. W. B. Proc. Roy. Soc. A, 1929, **125**, 157.
3210. Pearse R. W. B. Proc. Roy. Soc. A, 1930, **129**, 328.
3211. Pearson J., Ende U. J. C. J. Iron Steel Inst., 1953, **175**, 52.
3212. Pekeris C. L. Phys. Rev., 1934, **45**, 98.
3213. Pelchowitch J. Philips Res. Repts, 1954, **9**, 42.
3214. Pellaton M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1915, **13**, 426.
3215. Pemsler J. P., Planet W. G. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 920.

3216. Penney W. G. *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 734.
3217. Penney W. G. *Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **158**, 306.
3218. Penney W. G., Sutherland G. B. B. M. *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 492.
3219. Penney W. G., Sutherland G. B. B. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 898.
3220. Penney W. G., Sutherland G. B. *Proc. Roy. Soc. A*, 1936, **156**, 678.
3221. Pennington R. E., Kobe K. A. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1442.
3222. Perkins W. D., Wilson M. K. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1791.
3223. Perlman M. L., Rollefson G. K. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 362.
3224. Pertierra J. M. *Euclides*, 1948, **8**, 447.
3225. Pesic D., Gaydon A. G. *Proc. Phys. Soc.*, 1959, **73**, 244.
3226. Peter M., Strandberg M. W. P. *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 622.
3227. Petersen E. *Z. phys. Chem.*, 1889, **4**, 384.
3228. Petersen M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2617.
3229. Petersen M. *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 1130.
3230. Petrikaln A. *Z. Phys.*, 1924, **22**, 119.
3231. Petrikaln A. *Z. Phys.*, 1928, **51**, 395.
3232. Peyron M. *Ann. Univ. Lyon B*, 1957, No. 9, 88.
3233. Phillips J. G. *Astrophys. J.*, 1948, **107**, 389.
3234. Phillips J. G. *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 434.
3235. Phillips J. G. *Astrophys. J.*, 1949, **110**, 73.
3236. Phillips J. G., Brewer L. *Mem. Soc. roy. sci. Liège*, 1955, **15**, 341.
- 3236a. Phillips L. F., Sugden T. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 914.
3237. Pickering S. F. *J. Phys. Chem.* 1924, **28**, 97.
3238. Pickering S. F. *U. S. Bur. Stand. Sci. Pap.*, 1926, No. 541, 597.
3239. Pickworth J., Thompson H. W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **218**, 37.
3240. Pickworth J., Thompson H. W. *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, **222**, 443.
3241. Pickworth J., Thompson H. W. *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 218.
3242. Pier M. *Z. phys. Chem.*, 1908, **62**, 385.
3243. Pier M. *Z. Electrochem.*, 1909, **15**, 536.
3244. Pier M. *Z. Electrochem.*, 1910, **16**, 897.
3245. Pierre G. S., Chipman J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4787.
3246. Pierre G. S., Chipman J. *J. Metals*, 1956, **8**, 1474.
3247. Pierse L. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 139.
3248. Pilling N. B. *Phys. Rev.*, 1921, **18**, 362.
- 3248a. Pimentel G. C., McClellan A. L. *The Hydrogen Bond*. San-Francisco, London, 1960.
3249. Pistorius C. W. F. T. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 965.
3250. Pistorius C. W. F. T. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 514.
- 3250a. Pistorius C. W. F. T. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1174.
- 3250b. Pistorius C. W. F. T. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1421.
3251. Pistorius C. W. F. T. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1454.
3252. Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 469.
3253. Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 473.
- 3253a. Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 68.
3254. Pitzer K. S. *Industr. and Engng. Chem.*, 1944, **36**, 829.
3255. Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 239.
3256. Pitzer K. S., Clementi E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4477.
3257. Pitzer K. S., Freeman N. K. *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 586.
3258. Pitzer K. S., Gelles E. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 855.
3259. Pitzer K. S., Gwinn W. G. *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 428.
3260. Pitzer K. S., Hollenberg J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1493.
3261. Pitzer K. S., Kilpatrick J. E. *Chemical Revs.*, 1946, **39**, 435.
3262. Pitzer K. S., Lippman D. Z., Curl R. F., Huggins C. M., Petersen D. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3433.
3263. Pitzer K. S., Smith W. V., Latimer W. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1826.
- 3263a. Placzek G., Teller E. *Z. Phys.*, 1933, **81**, 209.
3264. Plank R., Kuprianoff J. *Z. ges. Kälte. Ind. Beih.*, 1929, **1**, 1.
3265. Plint C. A., Small R. M. B., Walsh H. L. *Canad. J. Phys.*, 1954, **32**, 653.
3266. Plooster M. N., Reed T. B. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 66.
3267. Plyler E. K. *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 77.
3268. Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1008.
3269. Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 218.
3270. Plyler E. K. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 658.
- 3270a. Plyler E. K. *J. Res. NBS, A*, 1960, **64**, 377.
3271. Plyler E. K., Acquista N. *J. Res. NBS*, 1952, **48**, 92.
3272. Plyler E. K., Acquista N. *J. Res. NBS*, 1952, **49**, 61.

3273. Plyler E. K., Allen H. C., Tidwell E. D. *J. Res. NBS*, 1958, **61**, 53.
3274. Plyler E. K., Ball J. J. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1178.
3275. Plyler E. K., Barker E. F., *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1827.
3276. Plyler E. K., Barker E. F., *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 984.
3277. Plyler E. K., Benedict W. S. *J. Res. NBS*, 1951, **47**, 202.
3278. Plyler E. K., Benedict W. S. *J. Res. NBS*, 1952, **49**, 1.
3279. Plyler E. K., Benedict W. S., Silverman S. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 175.
3280. Plyler E. K., Blaine L. R., Bauer J. A. *J. Opt. Soc. America*, 1953, **43**, 822.
3281. Plyler E. K., Blaine L. R., Connor W. S. *J. Opt. Soc. America*, 1955, **45**, 102.
3282. Plyler E. K., Lamb M. A. *J. Res. NBS*, 1950, **45**, 204.
3283. Plyler E. K., Lamb M. A. *J. Res. NBS*, 1951, **46**, 382.
3284. Plyler E. K., Sleator W. W. *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1493.
3285. Plyler E. K., Smith W., Acquista N. *J. Res. NBS*, 1950, **44**, 503.
- 3285a. Plyler E. K., Tidwell E. D. *Z. Elektrochem.*, 1960, **64**, 717.
3286. Plyler E. K., Tidwell E. D., Allen H. C. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 95.
- 3286a. Plyler E. K., Tidwell E. D., Blaine L. R. *J. Res. NBS*, A, 1960, **64**, 201.
3287. Poetker A. H. *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 812.
3288. Pohlman R., Schumacher H. J. *Z. Phys.*, 1936, **102**, 678.
3289. Pollitzer F. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1909, **64**, 121.
3290. Pollitzer F. *Z. Elektrochem.*, 1913, **19**, 513.
3291. Polo S. R. *Spectrochim. acta*, 1956, **8**, 286.
3292. Polo S. R., Palm A., Voelz F. L., Cleveland F. F., Meister A. G., Bernstein R. B., Sherman R. H. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 833.
3293. Polo S. R., Wilson M. K. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1183.
3294. Polo S. R., Wilson M. K. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1129.
3295. Polo S. R., Wilson M. K. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 900.
3296. Pomeroy W. *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 59.
3297. Pontarelli D. A., Meister A. G., Cleveland F. F., Voelz F. L., Bernstein R. B., Sherman R. H. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1949.
3298. Pople J. A., Longuet-Higgins H. C. *Molecular Phys.*, 1958, **1**, 372.
3299. Porlezza C. *Rend. Acad. Linc.*, 1924, **33**, 283.
3300. Porter F. R. *Disc. Faraday Soc.*, 1951, **10**, 108.
3301. Porter G. *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 60.
3302. Porter G. *Proc. Roy. Soc. A*, 1950, **200**, 284.
3303. Porter G., Wright F. *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 782.
- 3303a. Porter R. F. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 951.
3304. Porter R. F., Chupka W. A., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 216.
3305. Porter R., Chupka W., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1347.
3306. Porter R. F., Schissel P., Inghram M. G. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 339.
3307. Porter R. F., Schoonmaker R. C. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1070.
- 3307a. Porter R. F., Zeller E. E. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 858.
3308. Porter R. S., Cady G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5628.
3309. Porto S. P. S. *Anais. Acad. brasil. cienc.*, 1958, **30**, 133.
3310. Porto S. P. S. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1959, **3**, 248.
3311. Posener D. W., Strandberg M. W. P. *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 374.
3312. Potter R. L. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 957.
3313. Potter R. L. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 394.
3314. Potter R. L. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1100.
- 3314a. Potter R. L., Distefano V. N. *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 849.
3315. Prescott C. H., Hincke W. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 3228.
3316. Preuner G. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1907, **55**, 279.
3317. Preuner G., Brockmüller J. *Z. phys. Chem.*, 1912, **81**, 129.
3318. Preuner G., Schupp W. *Z. phys. Chem.*, 1909, **68**, 129.
3319. Preuner G., Schupp W. *Z. phys. Chem.*, 1909, **68**, 157.
3320. Price D. *Industr. and Engng. Chem.*, 1955, **47**, 1649.
3321. Price W. C. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 147.
3322. Price W. C. *Proc. Roy. Soc. A*, 1938, **167**, 216.
3323. Price W. C., Collins G. *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 714.
3324. Price W. C., Simpson D. M. *Proc. Roy. Soc. A*, 1936, **165**, 272.

3325. Price W. C., Teegan J. P., Walsh A. D. Proc. Roy. Soc. A, 1950, **201**, 600.
3326. Price W. C., Tetlow K. S. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1157.
3327. Pringsheim P., Rosen B. Z. Phys., 1928, **50**, 741.
3328. Pritchard G. O., Pritchard H. O., Schiff H. J., Trotman-Dickenson A. F. Chemistry and Industry, 1955, 896.
3329. Pritchard G. O., Pritchard H. O., Schiff H. G., Trotman-Dickenson A. F. Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, 849.
3330. Pritchard H. O. Chemical Revs., 1953, **52**, 529.
3331. Pritchard H. O., Skinner H. A. Chemical Revs., 1955, **55**, 745.
3332. Proisy P. C. r. Acad. sci., 1957, **244**, 2784.
3333. Proisy P. Mem. Soc. roy. sci. Liège, 1957, **18**, 454.
3334. Prosen E. J., Jessup R. S., Rossini F. D. J. Res. NBS, 1944, **33**, 447.
3335. Prosen E. J., Johnson W. H., Pergiel F. G. J. Res. NBS, 1958, **61**, 247.
3336. Prosen E. J., Johnson W. H., Yenchius F. A. Nat. Bur. Standards, Technical Report on Project NA-onr-8-47 (1948).
3337. Prosen E. J., Johnson W. H., Pergiel F. G. Nat. Bur. Standards USA, Techn. Rept. No. 1552, March, 26, 1952.
3338. Prosen E. J., Johnson W. H., Pergiel F. G. J. Res. NBS, 1959, **62**, 43.
3339. Prosen E. J., Rossini F. D. J. Res. NBS, 1944, **33**, 439.
3340. Prosen E. J., Rossini F. D. J. Res. NBS, 1945, **34**, 263.
3341. Prudhomme M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1920, **18**, 95.
3342. Prudhomme M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1920, **18**, 270.
3343. Prudhomme M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1920, **18**, 307.
3344. Pugh A. C. P., Barrow R. F. Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, 671.
3345. Querbach J. Z. Phys., 1930, **60**, 109.
3346. Rabinovitch E. Revs. Mod. Phys., 1942, **14**, 112.
3347. Rabinovitch B. S., Reed J. E. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 2092.
3348. Radice J. Doctoral Thesis, Genève, 1899.
3349. Raffety C. W. Philos. Mag., 1916, **32**, 546.
3350. Ralfs O., Fischer W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1933, **211**, 349.
3351. Ramanadham R., Rao G. V. S. R., Sastry C. B. Indian J. Phys., 1946, **20**, 161.
3352. Ramasastry C. Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1952, **18**, 177.
3353. Ramasastry C. Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1952, **18**, 621.
3354. Ramaswamy K. L. Proc. Indian Acad. Sci. A, 1935, **2**, 364.
3355. Ramaswamy K. L. Proc. Indian Acad. Sci. A, 1936, **4**, 108.
3356. Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1920.
3357. Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 960.
3358. Ramsay D. A. J. Phys. Chem., 1953, **57**, 415.
3359. Ramsay D. A. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 188.
3360. Ramsay D. A. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 286.
3361. Ramsay D. A. Nature, 1956, **178**, 374.
3362. Ramsay D. A. Mem. Soc. roy. sci. Liège, 1957, **18**, 471.
3363. Ramsay D. A. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, 485.
3364. Ramsay W., Shields J. Z. Phys. Chem., 1893, **12**, 433.
3365. Ramsay W., Young S. J. Chem. Soc., 1886, **49**, 453.
3366. Randall H. M., Dennison D. M., Ginsburg N., Weber L. R. Phys. Rev., 1937, **52**, 160.
3367. Randall M. International Critical Tables. New York, 1930.
3368. Randall M., Bichowsky F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1918, **40**, 368.
- 3368a. Randall M., Spencer H. M. J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 1572.
- 3368b. Randall S. P., Green F. T., Dregger J. W., Dadape V. V., Green J. W., Poland D. E., Margrave J. L. Bull. Chem. Thermod. 1960, **3**, 65.
3369. Randall S. P., Green F. T., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1959, **63**, 758.
- 3369a. Randall S. P., Margrave J. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, **16**, 29.
3370. Randolph P. L., Geballe R. Bull. Amer. Phys. Soc., 1959, **4**, 112.
3371. Rank D. H. J. Opt. Soc. America, 1946, **36**, 239.
3372. Rank D. H., Baldwin W. M. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1210.
3373. Rank D. H., Bennett J. M., Bennett H. E. J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, 477.
- 3373a. Rank D. H., Eastman D. P., Skorinko G., Wiggins T. A. J. Molecul. Spectrosc., 1960, **5**, 78.
- 3373b. Rank D. H., Birtley W. B., Eastman D. P., Rao B. S., Wiggins T. A. J. Opt. Soc. America, 1960, **50**, 1275.

3374. Rank D. H., Guenther A. H., Shearer J. N., Wiggins T. A. *J. Opt. Soc. America*, 1957, **47**, 144.
3375. Rank D. H., Guenther A. H., Sak-sena G. D., Shearer J. N., Wiggins T. A. *J. Opt. Soc. America*, 1957, **47**, 686.
3376. Rank D. H., Larsen K. D., Borderer E. R. *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 464.
3377. Rank D. H., Rix H. D., Wiggins T. A. *J. Opt. Soc. America*, 1953, **43**, 157.
3378. Rank D. H., Ruth R. P., Van der Sluis K. M. *J. Opt. Soc. America*, 1952, **42**, 693.
3379. Rank D. H., Shearer J. N., Wiggins T. A. *J. Opt. Soc. America*, 1953, **43**, 952.
3380. Rank D. H., Shearer J. N., Wiggins T. A. *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 575.
3381. Rank D. H., Sheppard N., Szasz G. J. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 698.
3382. Rank D. H., Shull E. R., Axford D. W. E. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 116.
3383. Rank D. H., Shull E. R., Pace E. K. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 885.
3384. Rank D. H., Skorinko G., Estman P. R. P. *Spectrochim. acta*, 1959, No. 9, 761.
- 3384a. Rank D. H., Skorinko G., Eastman D. P., Wiggins T. A. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1960, **50**, 421.
- 3384b. Rank D. H., Skorinko G., Eastman D. P., Wiggins T. A. *J. Molec. Spectrosc.*, 1960, **4**, 518.
3385. Rank D. H., Wiggins T. A., Guenther A. H., Shearer J. H. *J. Opt. Soc. America*, 1956, **46**, 953.
3386. Rao B. S. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1939, **10**, 491.
3387. Rao C. N. R., Livingston R. L. *Current Sci.*, 1958, **27**, 330.
3388. Rao C. V. N., Rao V. R. *Indian J. Phys.*, 1954, **28**, 403.
3389. Rao K. N. *Indian J. Phys.*, 1943, **17**, 135.
3390. Rao K. N. *Astrophys. J.*, 1949, **110**, 304.
3391. Rao K. N. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 213.
3392. Rao K. N. *Astrophys. J.*, 1950, **111**, 50.
3393. Rao K. N. *Astrophys. J.*, 1950, **111**, 306.
- 3393a. Rao K. N., Brim W. W., Hoffman J. M. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1960, **50**, 228.
3394. Rao K. N., Nielsen H. H. *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1147.
3395. Rao K. R., Sastry M. G. *Nature*, 1940, **145**, 778.
3396. Rao K. R., Sastry M. G. *Current Sci.*, 1940, **9**, 225.
3397. Rao K. S. *Canad. J. Phys.*, 1958, **36**, 1526.
3398. Rao M. V. *Indian J. Phys.*, 1951, **25**, 61.
3399. Rasetti F. *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 367.
3400. Rasetti F. *Z. Phys.*, 1930, **61**, 598.
3401. Rasmussen R. S., Brattain R. R. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 120.
- 3401a. Rasor N. S., McClelland J. D. *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **15**, 17.
- 3401b. Rasor N. S., McClelland J. D. *Rev. Scien. Instrum.*, 1960, **31**, 595.
3402. Rasso v H. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1920, **114**, 117.
3403. Rathenau G. *Z. Phys.*, 1933, **87**, 32.
- 3403a. Raw C. J. G. *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1452.
3404. Rea D. G., Thompson H. W. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1304.
3405. Read D. N. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 752.
3406. Read D. N. *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 571.
3407. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. H. *Industr. and Engng. Chem.*, 1950, **42**, 140.
3408. Reddy S. P., Rao P. T. *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 912.
3409. Redmond R. F., Jones J. U. S. Atomic Energy Comm., ORNL-1342, 1952; (*Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 11937i).
3410. Reed J. F., Rabinovitch B. S. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 598.
3411. Reed R. J. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1195.
- 3411a. Reed R. J. *Chemistry and Industry*, 1959, 1218.
- 3411b. Reed R. J. *Chemistry and Industry*, 1960, 500.
3412. Reed R. J., Snedden W. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 301.
- 3412a. Reed R. J., Snedden W. *J. Chem. Soc.*, 1959, 4132.
3413. Rees A. L. G. *Proc. Phys. Soc.*, 1947, **59**, 1008.
3414. Rees A. L. G. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1567.
3415. Reese R. M., Dibeler V. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1175.
3416. Reese R. M., Dibeler V. H., Franklin J. L. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 880.
3417. *The Refrigerating Data Book*, Basic volume 7-th. Edition Amer. Soc. Refriger. Engineers. N. Y., 1951.
3418. Regnault V. *Ann. chim. phys.*, 1849, **8**, 27.
- 3418a. Regula W. *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, 1958, N 44.
3419. Reitz A. W., Sabath y R. *Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIa*, 1938, **146**, 577.
3420. Reitz A. W., Sabath y R. *Monatsh. Chem.*, 1938, **71**, 131.
3421. Rendall M., Spencer H. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1572.

- 3421a. Renner T. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1959, **298**, 22.
3422. Renfrew M. M., Lewis E. E. *Industr. and Engng. Chem.*, 1946, **38**, 870.
- 3422a. Rentzepis P., White D., Walsh P. N. *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1784.
3423. Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1997.
3424. Reuss J., Beenakker J. J. M. *Physica*, 1956, **22**, 869.
3425. Rhodes K. B., Bell E. E. *Virginia J. Sci.*, 1950, **1**, 227.
3426. Ribaud M. G. Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées. *Publ. sci. et techn. ministère de l'air*. No. 266. Paris, 1952.
3427. Rice F. O., Ditter J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6066.
3428. Rice F. O., Sparrow C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 848.
3429. Rice S. A., Klemperer W. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 573.
3430. Rice S. A., Klemperer W. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 643.
3431. Rice W. E., Hirschfelder J. O. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 22.
3432. Richards R. E. *J. Chem. Soc.*, 1948, 1931.
3433. Richards T. W., Rowe A. W., Burgess L. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 1176.
3434. Richardson F. D. J. *Iron and Steel Inst.*, 1953, **175**, 33.
3435. Richardson O. W. *Molecular Hydrogen and its Spectrum*, New Haven Yale Univ. Press, 1934.
3436. Richardson O. W., Davidson P. M. *Proc. Roy. Soc. A*, 1929, **123**, 466.
3437. Richardson W. S. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1213.
3438. Richardson W. S., Wilson E. B. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 155.
3439. Richeimer O., Senftleben H., Pastorff H. *Ann. Physik*, 1934, **19**, 202.
3440. Riedel L. *Z. ges. Kälte-Ind. Beih.*, 1939, **46**, 22.
3441. Riesenfeld E. H., Chang T. L. *Z. phys. Chem. B*, 1935, **30**, 61.
3442. Riesenfeld E. H., Schwab G. M., *Z. Phys.*, 1922, **11**, 12.
3443. Rinck E. *Ann. chimie*, 1932, **18**, 510.
3444. Rittner E. S. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1030.
3445. Rix H. D. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1077.
3446. Rix H. D. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 429.
3447. Roberts A. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1405.
3448. Roberts A., Edgell W. F. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 178.
3449. Roberts A., Edgell W. F. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 742.
3450. Roberts L. M. *Proc. Phys. Soc. B*, 1957, **70**, 738.
3451. Roberts L. M. *Proc. Phys. Soc. B*, 1957, **70**, 744.
3452. Robertson A. J. B. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 228.
3453. Robertson A. J. B. *Chemistry and Industry*, 1954, 1485.
3454. Robertson J. A. Thesis, Cornell University, 1944.
3455. Robertson N. C., Peace R. N. *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 490.
3456. Robinson G. W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1741.
3457. Robinson G. W. *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 699.
3458. Robinson G. W., McCarty M. *Canad. J. Phys.*, 1958, **36**, 1590.
3459. Robinson G. W., McCarty M. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 350.
- 3459a. Robinson G. W., McCarty M. *Faraday Soc. Inform. Discussion on Free Radical Stabilization*. Sheffield, September 4—5, 1958.
3460. Robinson G. W., McCarty M. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 999.
- 3460a. Robinson G. W., McCarty M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1859.
3461. Robinson G. W., McCarty M., Keetly M. C. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 972.
3462. Rochester G. D. *Z. Phys.*, 1936, **101**, 769.
3463. Rochester G. D. *Proc. Roy. Soc. A*, 1936, **153**, 407.
3464. Rochester G. D. *Proc. Roy. Soc. A*, 1938, **167**, 567.
3465. Rochester G. D. *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 305.
3466. Rodebush W. H., Dixon A. L. *Phys. Rev.*, 1925, **26**, 851.
3467. Rodebush W. H., Dixon A. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1036.
3468. Rodebush W. H., Henry W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3159.
3469. Rodebush W. H., Murray L., Butter M. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 372.
3470. Rodebush W. H., Wahl M. H. *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 696.
3471. Rodebush W. H., Walters E. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3654.
- 3471a. Rodewald H. J. *Helv. chim. acta*, 1960, **43**, 878.
3472. Rodriguez P., Vega R. *An. Real soc. esp. fis. y quim. (Madrid)*, A, 1953, **49**, 5.

3473. Rogers M. T., Schomaker V., Stevenson D. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2610.
- 3473a. Rogge W. H., Yarger F. L., Dickey F. P. *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 453.
3474. Rolfe J. A., Woodward L. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 1030.
3475. Romand J. *Ann. phys.*, 1949, **4**, 527.
3476. Romand J., Vodar B. *C. r. Acad. sci.*, 1948, **226**, 890.
3477. Romanko J., Feldman T., Stansbury E. J., McKellar A. *Canad. J. Phys.*, 1954, **32**, 735.
3478. Roothaan C. C. J. *Revs. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
3479. Roper E. E. *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 835.
3480. Rosen B. *Z. Phys.*, 1927, **43**, 69.
3481. Rosen B. *Bull. Soc. roy. sci. Liège*, 1944, **13**, 176.
3482. Rosen B. *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 124.
3483. Rosen B. *Nature*, 1945, **156**, 570.
3484. Rosen B. *Physica*, 1946, **12**, 184.
- 3484a. Rosen B., Bouffieux F. *Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique*, 1936, **22**, 885.
- 3484b. Rosen B., Desirant M. *Bull. Soc. roy. sci. Liège*, 1935, 233.
3485. Rosen B., Swings P. *Ann. astrophys.*, 1953, **16**, 82.
3486. Rosenblum B., Nethercot A. H. *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 84.
3487. Rosenthal J., Jenkins F. A. *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 163.
3488. Ross A. S., Maas O. *Canad. J. Res. B*, 1940, **18**, 55.
3489. Ross J. G. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 973.
3490. Rossini F. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1930, **16**, 694.
3491. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1931, **6**, 1.
3492. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1931, **6**, 37.
3493. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1931, **6**, 791.
3494. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1931, **6**, 847.
3495. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1931, **7**, 47.
3496. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1931, **7**, 329.
3497. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1932, **8**, 119.
3498. Rossini F. D. *Chemical Revs.*, 1936, **18**, 223.
3499. Rossini F. D. *J. Res. NBS*, 1939, **22**, 407.
3500. Rossini F. D. *Chemical Revs.*, 1940, **27**, 1.
3501. Rossini F. D. *Chemical Thermodynamics*. New York, 1950.
3502. Rossini F. D. *Experimental Thermochemistry*. New York, 1956.
- 3502a. Rossini F., Cowie Ph., Ellison F., Browne C. *Properties of Titanium Compounds and Related Substances*, ONR Report ACR-17. Washington, 1956.
3503. Rossini F. D., Gucker F. T., Johnston H. L., Pauling L., Vinal G. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2699.
3504. Rossini F. D., Jessup R. S. *J. Res. NBS*, 1938, **21**, 491.
3505. Rossini F., Knowlton J. *J. Res. NBS*, 1937, **19**, 249.
3506. Rossini F. D., Knowlton J. W., Johnston H. L. *J. Res. NBS*, 1940, **24**, 369.
3507. Rossini F. D., Pitzer K. S., Arnett R. L., Braun R. M., Pimentel G. C. *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Americ. Petrol. Inst., 1953.
3508. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe J. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, U. S. NBS, Circ. 500. Washington, 1952.
3509. Rossmann K. *Dissert. Abstr.*, 1958, **19**, 341.
3510. Rossmann K., France W. L., Rao K. N., Nilsen H. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1007.
3511. Rossmann K., Rao K. N., Nielsen H. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 103.
3512. Roth W. A. *Z. phys. Chem.*, 1908, **63**, 441.
3513. Roth W. A. *Z. angew. Chem.*, 1928, **41**, 397.
3514. Roth W. A. *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 335.
3515. Roth W. A. *Z. Elektrochem.*, 1944, **50**, 107.
3516. Roth W. A. *Z. Naturforsch. a*, 1946, **1**, 574.
3517. Roth W. A., Banse H. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1932, **6**, 43.
3518. Roth W. A., Becker G. *Z. phys. Chem. A*, 1929, **145**, 461.
3519. Roth W. A., Becker G. *Z. phys. Chem. A*, 1932, **159**, 1.
3520. Roth W. A., Bertram W. W. *Z. Elektrochem.*, 1929, **35**, 297.
3521. Roth W. A., Börger E. *Chem. Ber.*, 1937, **70**, 48.
3522. Roth W. A., Börger E. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1938, **239**, 327.
3523. Roth W. A., Börger E., Bertram A. *Chem. Ber.*, 1937, **70**, 971.
3524. Roth W. A., Börger E., Siemonsen H. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1938, **239**, 321.
3525. Roth W. A., Börger E., Siemonsen H. *Atti Congr. intern. chim. (10-th Congr. Rome, 1938)*, 1939, **2**, 775.
3526. Roth W. A., Büchner A., *Z. Elektrochem.* 1934, **40**, 87.
3527. Roth W. A., Grau R., Meichsner A. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1930, **193**, 161.
3528. Roth W. A., Grau R., Meichsner A. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1930, **193**, 163.

3529. Roth W. A., Müller D. Z. phys. Chem., A, 1929, **144**, 252.
3530. Roth W. A., Richter H. Z. phys. Chem., A, 1934, **170**, 123.
3531. Roth W. A., Schwartz O. Z. phys. Chem., 1928, **134**, 456.
3532. Roth W. A., Troitzsch H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1949, **260**, 337.
3533. Roth W. A., Wirths G., Berendt H. Z. Elektrochem., 1942, **48**, 264.
3534. Roth W. A., Wolf U. Z. Elektrochem., 1940, **46**, 232.
3535. Roth W. A., Wolf U., Fritz O. Z. Elektrochem., 1940, **46**, 42.
3536. Ronault M. C. r. Acad. sci., 1938, **207**, 620.
3537. Ronault M. Ann. phys., 1940, **14**, 78.
3538. Ronault M., Saint-Arnaud C. Ann. ACFAS, 1953, **19**, 131.
3539. Rowlinson H. C., Barrow R. F. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 378.
3540. Rowlinson H. C., Barrow R. F. Proc. Phys. Soc. A, 1953, **66**, 437.
3541. Rowlinson H. C., Barrow R. F. Proc. Phys. Soc. A, 1953, **66**, 771.
3542. Rowlinson J. S. Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 974.
3543. Rowlinson J. S. Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 980.
3544. Rowlinson J. S., Sumner F. N., Sutton J. R. Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, 1.
3545. Rowlinson J. S., Townley J. R. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 20.
3546. Roy D. Indian J. Phys., 1939, **13**, 231.
- 3546a. Rubens H. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Phys. Math., 1913, 513.
3547. Rudberg E. Phys. Rev., 1934, **46**, 763.
3548. Rudberg E., Lempert J. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 627.
- 3548a. Ruehrwein R. A., Giaugue W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2940.
3549. Ruedy R. Canad. J. Res., 1932, **7**, 328.
3550. Ruff O. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1936, **68**, 87.
3551. Ruff O., Bergdahl G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1919, **106**, 76.
3552. Ruff O., Bretschneider O. Z. anorg. und allgem. Chem., 1937, **217**, 19.
3553. Ruff O., Grieger P. Z. anorg. und allgem. Chem., 1933, **211**, 145.
3554. Ruff O., Hartmann H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1924, **133**, 29.
3555. Ruff O., Johannsen O. Chem. Ber., 1905, **38**, 3601.
3556. Ruff O., Konshak M. Z. Elektrochem., 1926, **32**, 515.
3557. Ruff O., Laass F. Z. anorg. und allgem. Chem., 1929, **183**, 214.
3558. Ruff O., Lauschke G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1916, **97**, 73.
3559. Ruff O., Le Boucher L. Z. anorg. und allgem. Chem., 1934, **219**, 376.
3560. Ruff O., Menzel W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1930, **190**, 257.
3561. Ruff O., Menzel W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1931, **198**, 375.
3562. Ruff O., Mugdan S. Z. anorg. und allgem. Chem., 1921, **117**, 147.
3563. Ruff O., Schmidt L., Mugdan S. Z. anorg. und allgem. Chem., 1922, **123**, 83.
3564. Ruff O., Schmidt P. Z. anorg. und allgem. Chem., 1921, **117**, 172.
3565. Ruff O., Shih-Chang Li. Z. anorg. und allgem. Chem., 1939, **242**, 272.
3566. Ruff O., Wallauer H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1931, **196**, 421.
3567. Rumpf K. Z. phys. Chem. B, 1938, **38**, 469.
3568. Russel A. S., Martin K. E., Cochran C. N. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1466.
3569. Rynning D. F., Hurd D. F. Trans. Amer. Inst. Chem. Engng., 1945, **41**, 265.
3570. Ryschkewitsch E. Z. Elektrochem., 1925, **31**, 54.
3571. Ryschkewitsch E., Merck F. Z. Elektrochem., 1926, **32**, 42.
3572. Saba W. G., Sterrett K. F., Craig R. S., Wallace W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 3637.
3573. Safary E., Romand J., Vodar B. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 379.
3574. Safary E., Vodar B., Coulon R. C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 2415.
- 3574a. Saksena G. D. Dissert. Abstr., 1959, **20**, 701.
3575. Saksena G. D., Wiggins T. A., Rank D. H. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 839.
- 3575a. Salet G. Ann. chim. phys., Ser. 4, 1873, **28**, 5.
3576. Sameshima J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1926, **1**, 41.
3577. Sanborn R. H., Lawrence E. O. Spectrochim. acta, 1959, 762.
3578. Sanderson J. A. Phys. Rev., 1935, **50**, 209.
- 3578a. Sanford R. F. Publ. Astron. Soc. Pacif. 1926, **38**, 177.
3579. Sanò K. J. Chem. Soc. Japan., 1936, **57**, 1019.
3580. Sanyal S. B. Indian J. Phys., 1950, **24**, 151.
3581. Saper P. Phys. Rev., 1932, **42**, 498.
3582. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1958, **111**, 1550.
3583. Saporoschenko M. Dissert. Abstr., 1959, **19**, 2987.

3584. Sarukhanian G. Brennstoff — Wärme— Kraft, 1958, **10**, 320.
3585. Sastry M. G. Current Sci., 1940, **9**, 368.
3586. Sastry M. G. Indian J. Phys., 1941, **15**, 95.
3587. Sastry M. G. Indian J. Phys., 1941, **15**, 455.
3588. Sastry M. G. Indian J. Phys., 1942, **16**, 27.
3589. Sastry M. G. Indian J. Phys., 1942, **16**, 169.
3590. Sastry M. G. Indian J. Phys., 1942, **16**, 343.
3591. Sastry M. G., Rao K. R. Indian J. Phys., 1941, **15**, 27.
3592. Satoh S. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1936, **29**, 19.
3593. Satoh S. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1936, **29**, 53.
3594. Satoh S. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1938, **34**, 751.
3595. Saurel J., Lecocq A. C. r. Acad. sci., 1958, **246**, 3025.
3596. Saurel J., Lecocq A. J. phys. et radium, 1959, **20**, 443.
3597. Savage C. M., Edwards T. H. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 179.
3598. Sayers D., Carroll P. Proc. Phys. Soc. A, 1953, **66**, 577.
- 3598a. Scace R. I., Slack G. A. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1551.
3599. Scatchard G., Kavanagh G. M., Ticknor L. B. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3715.
3600. Schäfer H., Hörnle R. Z. anorg. und allgem. Chem., 1950, **263**, 261.
3601. Schäfer H., Nickl J. Z. anorg. und allgem. Chem., 1953, **274**, 250.
3602. Schäfer H., Wiedemeier H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1958, **296**, 271.
- 3602a. Schäfer H., Wittig F. Z. anorg. und allgem. Chem. 1958, **297**, 48.
3603. Schäfer K. Naturwissenschaften, 1936, **24**, 539.
3604. Schäfer K. Z. phys. Chem. B, 1937, **36**, 85.
- 3604a. Schäfer R., Klemm W. J. prakt. Chem., 1958, **5**, 233.
3605. Schaefer C., Thomas M. Z. Phys., 1923, **12**, 330.
3606. Schamp H. W., Mason E. A., Richardson A. C. B., Altman A. Phys. of Fluids, 1958, **1**, 329.
3607. Sharma D. Astrophys. J., 1951, **113**, 210.
3608. Schatz P. N. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 481.
3609. Schatz P. N., Hornig D. F. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1516.
3610. Schatz P. N., Levin I. W. J. Chem. Phys., 1958, **29**, 475.
3611. Scheer M. D. J. Phys. Chem., 1957, **61**, 1184.
3612. Scheer M. D. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 490.
- 3612a. Scheffee R. S., Henderson C. B. Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature System. London, 1960.
3613. Scheffer F. E. C., Voogd M. Recueil trav. chim., 1926, **45**, 214.
3614. Scheib W. Z. Phys., 1930, **60**, 74.
3615. Scheib W., Lueg P. Z. Phys., 1933, **81**, 764.
3616. Scheil E. Z. Elektrochem., 1943, **49**, 242.
3617. Schenk P. W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1933, **211**, 150.
3618. Schenk P. W. Z. Phys., 1937, **106**, 271.
3619. Schenk P. W. Z. anorg. und allgem. Chem. 1941, **248**, 297.
3620. Schenk P. W. Z. phys. Chem. B, 1942, **51**, 113.
3621. Schenk P. W. Z. anorg. und allgem. Chem., 1955, **280**, 1.
3622. Scherer J. R., Potts W. J. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1691.
- 3622a. Schick H. L. Chemical Revs., 1960, **60**, 331.
- 3622b. Schissel P. O., Williams W. S. Bull. Amer. Phys. Soc., II, 1959, **4**, 139.
3623. Schlapp R. Phys. Rev., 1937, **51**, 342.
3624. Schlatter C. J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1930, **27**, 44.
3625. Schmeisser M., Pammer E. Angew. Chemie, 1955, **67**, 156.
3626. Schmeisser M., Sartori P. Angew. Chemie, 1959, **71**, 523.
3627. Schmid R. Z. Phys., 1928, **49**, 428.
3628. Schmid R. Z. Phys., 1930, **64**, 84.
3629. Schmid R. Z. Phys., 1930, **64**, 279.
3630. Schmid R. Phys. Rev., 1932, **42**, 182.
3631. Schmid R., Gerö L. Z. Phys., 1933, **86**, 297.
3632. Schmid R., Gerö L. Z. Phys., 1935, **93**, 656.
3633. Schmid R., Gerö L. Z. Phys., 1935, **96**, 198.
3634. Schmid R., Gerö L. Z. Phys., 1936, **99**, 281.
3635. Schmid R., Gerö L. Z. Phys., 1936, **101**, 343.
3636. Schmid R., Gerö L. Z. Phys., 1937, **105**, 36.
3637. Schmid R., Gerö L. Z. phys. Chem. B, 1937, **36**, 105.
3638. Schmid R., Gerö L. Phys. Z., 1938, **39**, 460.
3639. Schmidt E., Thomas W. Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1954, **20**, 161.
3640. Schmitz H., Schumacher H. J. Z. Naturforsch. a, 1947, **2**, 359.
3641. Schmitz H., Schumacher H. J. Z. Naturforsch. a, 1947, **2**, 362.

3642. Schneider A., Esch U. Z. Elektrochem., 1939, **45**, 888.
3643. Schneider A., Gattow G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1954, **277**, 41.
3644. Schneider A., Stoll E. K. Z. Elektrochem., 1941, **47**, 519.
3645. Schneider B., Pliva J. Chem. listy, 1954, **48**, 336.
3646. Schneider W. G., Duffie J. A. H. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 751.
3647. Schomaker V., Chia-Si Lu. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1182.
3648. Schomaker V., Stevenson D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 37.
3649. Schomate C. H., Huffmann E. H. J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1625.
3650. Schoonmaker R. C., Porter R. F. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 283.
3651. Schott G., Davidson N. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 1841.
3652. Schottky H. Phys. Z., 1909, **10**, 634.
3653. Schüler H., Michel A. Z. Naturforsch. a, 1956, **11**, 403.
3654. Schüler H., Reinebeck L. Z. Naturforsch. a, 1949, **4**, 560.
3655. Schüler H., Reinebeck L. Z. Naturforsch. a, 1950, **5**, 604.
3656. Schüler H., Reinebeck L., Michel A. Z. Naturforsch. a, 1954, **9**, 279.
3657. Schüler H., Woeldike A. Phys. Z., 1943, **44**, 335.
3658. Schulman R. G., Townes C. H. Phys. Rev., 1949, **75**, 1318.
3659. Schultz J. W., Eggers D. F. J. Molecul. Spectrosc., 1958, **2**, 113.
3660. Schumacher H. J., Schmitz H., Brodersen P. H. An. Asoc. quim. argent., 1950, **38**, 98.
3661. Schuman R., Garrett A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 442.
3662. Schuman R., Garrett A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 2279.
3663. Schütza H. Z. anorgan und allgem. Chem., 1938, **239**, 245.
3664. Schwendeman R. H. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 1645.
3665. Scott D. H. Philos. Mag., 1924, **47**, 32.
3666. Scott D., Good W., Waddington G. J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 245.
3667. Scott D. W., Oliver G. D., Gross M. E., Hubbard W. N., Huffman H. M. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2293.
3668. Scott G. A. Proc. Roy. Soc. A, 1929, **125**, 330.
- 3668a. Scruby R. E., Lacher J. R., Park J. D. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 386.
3669. Searcy A. W. University of California, Radiation Lab. Report UCRL-1404 (1951).
3670. Searcy A. W. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 1237.
3671. Searcy A. W., Myers C. E. Technical Report on Contract No. 7, onr-394/2.
3672. Searcy A. W., Myers C. E. Amer. Chem. Soc., Abstr. of papers presented at Los Angeles, Calif., Mar. 15—19, 1953.
3673. Searcy A. W., Myers C. E. J. Phys. Chem., 1957, **61**, 957.
- 3673a. Searcy A. W., Tharp A. G. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 1539.
- 3673b. Sears G. W., Navias L. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1111.
3674. Secoy C. H., Cady G. H. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2504.
3675. Sehon A. H., Darwent B. B. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 4806.
3676. Sehon A. H., Szwarc M. Proc. Roy. Soc. A, 1951, **209**, 110.
3677. Sehon A. H., Szwarc M. Annual Rev. Phys. Chem., 1957, **8**, 439.
3678. Seidell A. Solubilities of Inorganic and Metall Organic Compounds. New York, 1940.
3679. Sekino S., Nishikawa T. J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, 43.
3680. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Series III, U. S. NBS. Washington, 1947—1954.
- 3680a. Selin L.-E. Naturwissenschaften, 1960, **47**, 104.
3681. Sen M. K. Indian J. Phys., 1937, **11**, 251.
3682. Senatore S. J. Phys. Rev., 1950, **78**, 293.
3683. Senftleben H., Rehren J. Z. Phys., 1926, **37**, 539.
3684. Sen-Gupta A. K. Proc. Phys. Soc., 1935, **47**, 247.
3685. Sense K. A., Alexander C. A., Bowman R. E., Stone R. W., Filbert R. B. J. Phys. Chem., 1957, **61**, 384.
3686. Sense K. A., Snyder M. J., Clegg I. W. J. Phys. Chem., 1954, **58**, 223.
3687. Sense K. A., Stone R. W. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 1411.
3688. Servoss R. R., Clark H. M. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1175.
3689. Setlow R. B. Phys. Rev., 1948, **74**, 153.
3690. Shaffer W. H., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 847.
3691. Shand W., Spurr R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 179.
3692. Sharbaugh A. H., Pritchard B. S., Madison T. C. Phys. Rev., 1950, **77**, 302.
3693. Sharma D. Proc. Nat. Inst. Sci. India, A, 1944, **14**, 37.

3694. Shaw J. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 399.
- 3694a. Shannon T. W., Harrison A. G. *Canad. J. Chem.*, 1961, **39**, 1392.
3695. Shaw R. W., Gibbs R. C. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 124.
3696. Shawhan E. N., Morgan F. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 377.
3697. Shea J. D. *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 825.
3698. Shearer J. N., Wiggins T. A., Guenther A. H., Rank D. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 724.
3699. Shelton R. D., Nielsen A. H., Fletcher W. H. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2178.
3700. Shelton R. D., Nielsen A. H., Fletcher W. H. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1791.
3701. Sheng H. Y., Barker E. F., Dennison D. M. *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 786.
3702. Shepherd G., Welsh H. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1957, **1**, 277.
3703. Sheridan J., Gordy W. *Phys. Rev.* 1950, **79**, 513.
3704. Sheridan J., Gordy W. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 591.
3705. Sheridan J., Tyler J. K., Aynsley E. E., Dodd R. E., Little R. *Nature*, 1960, **185**, 96.
3706. Sherman R. H., Giaque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2007.
3707. Shidei T., *Japan J. Phys.*, 1936, **11**, 23.
3708. Shih-Chang Li. *J. Chinese Chem. Soc.*, 1944, **11**, 14.
- 3708a. Shimizu T., Takuma H. *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, **54**, 646.
37086. Shirley D. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3841.
3709. Shirley D. A., Giaque W. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4778.
3710. Shomate C. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 785.
3711. Shomate C. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 928.
3712. Shomate C. H., Cohen A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 285.
3713. Shomate C. H., Naylor B. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 72.
3714. Shoolery J. N., Shulman R. G., Yost D. M. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 250.
3715. Shulman R. G., Townes C. H. *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 500.
3716. Shulman R. G., Townes C. H. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 347.
3717. Sidgwick N. V. *The Chemical Elements and their Compounds*, vol. I. Oxford, 1951.
- 3717a. Sidman J. W. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 253.
3718. Sidman J. W. *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 644.
3719. Siebert H. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1951, **265**, 303.
3720. Siemonsen H. *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 327.
3721. Siemonsen H., Siemonsen U. *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 643.
3722. Sieverts A., Gotta A. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1930, **187**, 155.
3723. Siga K., Plumley H. J. *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 105.
3724. Silver S. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 565.
3725. Simanouti T. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 245.
3726. Simmons J. T. *The Physical and Thermodynamic Properties of Helium*. California, 1957, 79.
3727. Simmons J. W., Anderson W. E. *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 338.
3728. Simmons J. W., Anderson W. E., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 77.
3729. Simmons J. W., Anderson W. E., Gordy W. *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 1055.
3730. Simmons J. W., Goldstein J. H. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 122.
3731. Simon A., Feher F. *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 290.
3732. Simon A., Kriegsmann H. *Naturwissenschaften*, 1955, **42**, 14.
3733. Simon A., Schulze G. *Naturwissenschaften*, 1937, **25**, 669.
3734. Simon F. *Ann. Physik*, 1922, **68**, 241.
3735. Simon F., Swain R. C. *Z. phys. Chem.*, B, 1935, **28**, 189.
3736. Simon F., Zeidler W. *Z. phys. Chem.*, 1926, **123**, 383.
3737. Simons J., Hildebrand J. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2183.
3738. Simons L. *Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math.*, 1932, **6**, No. 13.
3739. Simova P. D. *Compt. rend. Acad. Bulgare Sci.*, 1956, **9**, 9.
3740. Simova P. D., Minchev Y. K. *Compt. rend. Acad. Bulgare Sci.*, 1955, **8**, 5.
3741. Simpson D. M. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 846.
3742. Simpson O. C., Thorn R. J., Winslow G. H. *U.S.-Atomic Energy Report*, No. 2680, 1949.
3743. Singer W. *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 531.
3744. Singh K. *Proc. Roy. Soc. A*, 1954, **225**, 519.
3745. Singh N. L. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1949, **29**, 424.

3746. Singh N. L. J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1951—1952, **2**, 147.
3747. Singh N. L. Canad. J. Phys., 1959, **37**, 136.
3748. Singh N. L., Lal L. Science and Culture, 1943, **9**, 89.
3749. Sinha S. P. Proc. Phys. Soc. A, 1948, **60**, 443.
3750. Sinke G. C., Stull D. R. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 397.
3751. Sirkar S. C. Indian J. Phys., 1936, **10**, 189.
3752. Sirvetz M. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 938.
3753. Skiens W. E., Cady G. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 5640.
3754. Skell P. S., Woodworth R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 4496.
3755. Skinner G. B. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 1646.
3756. Skinner G. B., Edwards J. W., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 174.
3757. Skinner G. B., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4549.
3758. Skinner H. A. Trans. Faraday Soc., 1945, **41**, 645.
3759. Skinner H. A. Recueil trav. chim., 1954, **73**, 991.
3760. Skinner H. A., Pritchard H. O. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 1254.
3761. Skinner H. A., Smith N. B. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 601.
3762. Skinner H. A., Smith N. B. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 19.
3763. Slade R. E., Higson G. J. Chem. News, 1913, **108**, 166.
3764. Slade R. E., Higson G. J. J. Chem. Soc., 1919, **115**, 215.
3765. Sledjeski E. W. Industr. and Engng. Chem., 1951, **43**, 2913.
3766. Slonim C., Hüttig G. F. Z. anorg. und allgem. Chem., 1929, **181**, 55.
3767. Slutsky L., Bauer S. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 270.
3768. Smaller B., Matheson M. S. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 1169.
3769. Smisko J., Masson L. S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3678.
3770. Smith A. Z. Elektrochem., 1916, **22**, 33.
3771. Smith A. L. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1997.
3772. Smith D. C., Nielsen J. R., Berryman N. S., Claassen H. H., Hudson R. L. Spectroscopic Properties of Fluorocarbons and Fluorinated Hydrocarbons, N. R. L. Report No. 3567. Washington, 1949.
3773. Smith D. C., Nielsen J. R., Claassen H. H. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 326.
3774. Smith D. F. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 609.
3775. Smith D. F., Nielsen A. H. Phys. Rev., 1955, **99**, 1624.
3776. Smith D. F., Tidwell M., Williams D. V. P. Phys. Rev., 1950, **77**, 420.
3777. Smith D. F., Tidwell M., Williams D. V. P. Phys. Rev., 1950, **79**, 1007.
3778. Smith D. F., Tidwell M., Williams D. V. P., Senatore S. J. Phys. Rev., 1951, **83**, 485.
3779. Smith D. F., Woods H. K. J. Amer. Chem. Soc., 1923, **54**, 2632.
3780. Smith H., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc. A, 1952, **211**, 31.
3781. Smith H., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc. A, 1952, **211**, 58.
3782. Smith H., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc., 1953, **219**, 204.
3783. Smith H. A., Vaughan W. E. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 341.
3784. Smith J. V. Acta crystallogr. 1954, **7**, 479.
3785. Smith J. F., Smith R. E. Acta metallurgica, 1959, **7**, 261.
3786. Smith L., Bjellerup L., Krook S., Westermark H. Acta chem. scand., 1953, **7**, 65.
3787. Smith L. B., Keyes F. G., Mech. Engng., 1931, **53**, 135.
3788. Smith L. B., Keyes F. G. Mech. Engng., 1932, **54**, 123.
3789. Smith L. B., Keyes F. G., Gerry H. T. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1934, **69**, 283.
3790. Smith L. C. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 798.
3791. Smith L. G., Bleakney W. Phys. Rev., 1936, **49**, 883.
3792. Smith P. Chemistry and Industry, 1955, 1299.
3793. Smith P. L. Philos. Mag., 1955, **46**, 744.
3794. Smith P. L., Wolcott N. M. Philos. Mag., 1956, **1**, 854.
3795. Smith S. J., Branscomb L. M. J. Res. NBS, 1955, **55**, 165.
3796. Smith S. J., Branscomb L. M. Phys. Rev., 1955, **99**, 1657.
3797. Smith W. E. Austral. J. Phys., 1959, **12**, 109.
3798. Smith W. V., Unterberger R. R. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1348.
3799. Smits A., Bonhorst S. C. Z. phys. Chem., 1916, **91**, 249.
3800. Smits A., Cannegieter D. Z. phys. Chem., 1934, **168**, 391.
3801. Smits A., Deinum H. W. Z. phys. Chem. A, 1930, **149**, 337.

3802. Smits A., Ketelaar J. A. A., Meyering J. L. Z. phys. Chem. B, 1938, **41**, 87.
3803. Smits A., Meyering J. L. Z. phys. Chem., B, 1938, **41**, 98.
3804. Smits A., Moerman N. F., Pathius J. C. Z. phys. Chem. B, 1937, **35**, 60.
3805. Smits A., Parvé E. P. S., Meerman P. G., Decker H. C. J. Z. phys. Chem. B, 1940, **46**, 43.
3806. Smits A., Rutgers A. J. J. Chem. Soc., 1924, **125**, 2573.
3807. Smyth H. D., Blewett J. P. Phys. Rev. 1934, **46**, 276.
3808. Snow C. P., Rideal E. K. Proc. Roy. Soc. A, 1929, **125**, 462.
3809. Snyder P. E., Seltz H. J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 683.
3810. Sommerfeld A. Z. Phys., 1928, **47**, 1.
3811. Sommermeyer K. Z. Phys., 1927, **56**, 548.
- 3811a. Sosman R. B. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, 655.
3812. Soulen J. R., Margrave J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 2911.
3813. Soulen J. R., Sthapitanonda P., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 132.
3814. Southard J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 3147.
3815. Southard J. C., Nelson R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 911.
3816. Spedding, F. H. Dye J. L. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 581.
3817. Speiser R., Naidich S., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2578.
3818. Spence B. J., Easley M. A. Phys. Rev., 1929, **34**, 730.
3819. Spencer H. M. J. Chem. Phys., 1946, **14**, 729.
3820. Spencer H. M., Flannagan G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2511.
3821. Spencer H. M., Justice J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 2311.
3822. Spencer H. M., Mote J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 4618.
3823. Spencer H. M., Spicer W. M. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 617.
3824. Spinks J. W. T. Canad. J. Res. A, 1942, **20**, 1.
- 3824a. Spokes G. N., Gaydon A. G. Proc. Phys. Soc. 1959, **74**, 639.
3825. Sponer H. Molekülspektren und ihre Anwendungen auf chemische Probleme, Bd. I, II, Berlin, 1935, 1936.
3826. Sponer H., Löwdin P. O. J. phys. et radium, 1954, **15**, 607.
3827. Sponer H., Teller E. Revs. Mod. Phys., 1941, **13**, 75.
3828. Sprague A. D., Nielsen H. H. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 85.
3829. Springall H. D. Research, 1950, **3**, 260.
- 3829a. Sreeramamurty K. Current. Sci., 1948, **17**, 119.
38296. Srivastava S. N., Varshni Y. P. J. Indian. Chem. Soc., 1955, **32**, 479.
3830. Staats P. A., Morgan H. W., Goldstein J. H. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 582.
3831. Staats P. A., Morgan H. W., Goldstein J. H. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 916.
3832. Stäckel W. Z. Elektrochem., 1930, **36**, 375.
3833. Stackelberg M., Quatram F., Dressel J. Z. Elektrochem., 1937, **43**, 14.
3834. Stamm R. F., Halverson F., Whalen J. J. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 104.
3835. Stammreich H. Phys. Rev., 1950, **78**, 79.
3836. Stammreich H., Forneris R. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 944.
3837. Stammreich H., Forneris R. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 52.
3838. Stammreich H., Kowai K., Tavares Y. Spectrochim. acta, 1959, **14**, 438.
3839. Stammreich H., Sola O., Forneris R. Anais. Acad. brasil. ciênc., 1953, **25**, 375.
3840. Stamper J. G., Barrow R. F. Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, 1592.
3841. Steacie E. W. R. Atomic and Free Radical Reactions. New York, 1954.
3842. Stegman G., Nathan C. C. Thesis, University of Pittsburg, 1948,
3843. Stegmüller H. Z. Elektrochem., 1910, **16**, 85.
- 3843a. Steinhäuser A. Z. Phys. 1936, **99**, 300.
3844. Steinle H. Z. angew. Mineralogie, 1940, **2**, 344.
3845. Stejskal E. O., Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 388.
3846. Stephenson C. V., Jones E. A. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 135.
3847. Stephenson C. C., Mc Mahon H. O. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 614.
3848. Stephenson C. C., Mc Mahon H. O. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 437.
3849. Sterzer F. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 2094.
- 3849a. Steunenbergr R. K., Vogel R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 901.
3850. Stevens D. S. Phys. Rev., 1931, **37**, 1711.
3851. Stevens D. S. Phys. Rev., 1931, **38**, 1292.
3852. Stevenson D. P. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 171.

3853. Stevenson D. P. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1347.
3854. Stevenson D. P. Disc. Faraday Soc., 1951, **10**, 35.
3855. Stevenson D. P. Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 867.
3856. Stevenson D. P., Beach J. Y. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 25.
3857. Stevenson D. P., Beach J. Y. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 108.
3858. Stevenson D. P., Beach J. Y. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 341.
3859. Stevenson D. P., Hipple J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 1588.
3860. Stevenson D. P., Hipple J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2766.
- 3860a. Stevenson D. P., Ibers J. A. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 762.
3861. Stevenson D. P., Russell H. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 3264.
3862. Stevenson D. P., Schomaker V. J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 1267.
3863. Stevenson D. P., Schomaker V., Lu - Valle J. J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2508.
3864. Stevenson D. P., Yost D. M. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 403.
3865. Stewart W. B., Nielsen H. H. Phys. Rev., 1949, **75**, 640.
3866. Stock A., Gibson G., Stamm E. Chem. Ber., 1912, **45**, 3527.
3867. Stock A., Kuss E. Chem. Ber., 1917, **50**, 159.
3868. Stock A., Siecke W., Pohland E. Chem. Ber., 1924, **57**, 719.
3869. Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 398.
3870. Stockmayer W. H., Beattie J. A. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 476.
3871. Stockmayer W. H., Kavanagh G. M., Mickley H. S. J. Chem. Phys., 1944, **12**, 408.
3872. Stoicheff B. P. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 755.
3873. Stoicheff B. P. Canad. J. Phys., 1954, **32**, 630.
3874. Stoicheff B. P. Canad. J. Phys., 1955, **33**, 811.
3875. Stoicheff B. P. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 730.
3876. Stoicheff B. P. Canad. J. Phys., 1957, **35**, 837.
3877. Stoicheff B. P. Canad. J. Phys., 1958, **36**, 218.
3878. Stoicheff B. P., Cumming C., John G. E. S., Welsh H. L. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 498.
3879. Stokes S., Duncan A. B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 6177.
3880. Stokr J., Schneider B. Chem. listy, 1958, **52**, 985.
- 3880a. Stokr J., Schneider B. Collection of czechoslovak chemical communications, 1961, **26**, 1489.
3881. Strandberg M. W. P. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 901.
3882. Strandberg M. W. P., Wentink T., Kyle R. L. Phys. Rev., 1949, **75**, 270.
3883. Strandberg M. W. P., Wentink T., Hillger R. E., Wannier G. H., Murray M. L. Phys. Rev., 1948, **73**, 188.
3884. Stratton R. F. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 1823.
3885. Stratton R. F., Keller J. W., Nielsen A. H. Spectrochim. acta, 1957, **10**, 224.
3886. Stratton R. F., Nielsen A. H. Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 1956, **I**, 259.
3887. Stratton R. F., Nielsen A. H. Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 1959, **4**, 15.
- 3887a. Stratton R. F., Nielsen A. H. J. Molecul. Spectrosc., 1960, **4**, 373.
3888. Stripp K. F., Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1131.
3889. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T. Revs. Mod. Phys., 1958, **30**, 585.
3890. Strong M., Knauss H. Phys. Rev., 1936, **49**, 740.
3891. Stratt R. J., Fowler A. Proc. Roy. Soc. A, 1911, **86**, 111.
3892. Stull D. R. Industr. and Engng. Chem., 1947, **39**, 517.
3893. Stull D. R., McDonald R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 5293.
3894. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic Properties of the Elements. Advances on Chemistry, Ser. 18, Washington, 1956.
3895. Sue P. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1945, **42**, 45.
3896. Sugawara S., Nozawa R. Trans. Soc. Mech. Engng. Japan, 1936, **2**, 359.
3897. Sugawara S., Nozawa R. Trans. Soc. Mech. Engng. Japan, 1937, **3**, 162.
3898. Sugden T. M. Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, 1465.
3899. Suhrmann R., von Lude K. Z. Phys., 1924, **29**, 71.
3900. Sullivan J., Davidson N. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 143.
- 3900a. Sundaram S., Suczek F., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 251.
3901. Sunner S., Wadsö J. Acta chem. scand., 1959, **13**, 97.

- 3902 Sutcliffe L. H., Walsh A. D. Proc. Phys. Soc. A, 1953, **66**, 209.
- 3902a. Sutcliffe L. H., Walsh A. D. Trans. Faraday Soc., 1961, **57**, 873.
3903. Sutherland G. B. B. M. Nature, 1930, **126**, 916.
3904. Sutherland G. B. B. M. Phys. Rev., 1939, **56**, 836.
3905. Sutherland G. B. B. M., Dennison D. M. Proc. Roy. Soc. A, 1953, **148**, 250.
3906. Sutherland G. B. B. M., Penney W. G. Proc. Roy. Soc. A, 1936, **156**, 678.
3907. Sutton L. E., Brockway L. O. J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 473.
3908. Sutton T. S., Ambler H. R., Williams G. W. Proc. Phys. Soc., 1936, **48**, 189.
3909. Swick D. A., Karle I. L. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1499.
- 3909a. Swings P. Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1943, **103**, 86.
- 3909b. Swings P. J. Opt. Soc. Amer., 1951, **41**, 153.
3910. Swings P., McKellar A., Rao K. N. Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1953, **113**, 427.
3911. Swarc M. Proc. Roy. Soc. A, 1949, **198**, 267.
3912. Swarc M. Chemical Revs. 1950, **47**, 75.
3913. Swarc M., Sehon A. H. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1685.
3914. Swarc M., Sehon A. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 656.
3915. Swarc M., Taylor J. W. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 270.
3916. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Ed. L. E. Sutton. The Chem. Soc., Special Publ. No. 11. London, 1958.
3917. Takahashi T. J. Chem. Soc. Japan, 1954, **57**, 337.
3918. Takamine T., Tanaka Y., Iwata M. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1943, **40**, 371.
- 3918a. Talley C. P., LaPlace S., Post P. Acta crystallogr., 1960, **13**, 271.
3919. Talley R. M., Kaylor H. M., Nielsen A. H. Phys. Rev., 1950, **77**, 529.
3920. Talley R. M., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1680.
3921. Tanaka C. Nippon Kagaku Zassi, 1958, **79**, 686.
3922. Tanaka T., Horie T. Proc. Phys. Soc. Japan, 1941, **23**, 464.
3923. Tanaka T., Koana Z. Proc. Phys. Soc. Japan, 1933, **15**, 272.
3924. Tanaka T., Koana Z. Proc. Phys. Soc. Japan, 1934, **16**, 365.
3925. Tanaka T., Siraisi M. Proc. Phys. Soc. Japan, 1933, **15**, 195.
3926. Tanaka Y. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1942, **39**, 447.
3927. Tanaka Y. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1942, **39**, 456.
3928. Tanaka Y. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1944, **42**, 49.
3929. Tanaka Y. J. Scient. Res. Inst., Tokyo, 1949, **43**, 28.
3930. Tanaka Y. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1728.
3931. Tanaka Y. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 562.
3932. Tanaka Y. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 788.
3933. Tanaka Y. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1402.
3934. Tanaka Y. J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, 663.
3935. Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc F., J. Chem. Phys., 1957, **26**, 862.
3936. Tanaka Y., Ogawa M. J. Scient. Res. Inst. Tokyo, 1949, **44**, 1208.
- 3936a. Tanaka Y., Ogawa M. Spectrochim. acta, 1959, **14**, 751.
3937. Tanaka Y., Seya M., Mori K. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 979.
3938. Tanaka Y., Takamine T. Phys. Rev., 1941, **59**, 613.
3939. Tanaka Y., Takamine T. Phys. Rev., 1941, **59**, 771.
3940. Tanaka Y., Takamine T. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 1942, **39**, 427.
3941. Tanaka Y., Takamine T. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 1942, **39**, 437.
3942. Tanner C. C., Maccon J. Proc. Roy. Soc. A, 1930, **126**, 268.
3943. Tanner H. G., Benning A. T., Mathewson W. T. Industr. and Engng. Chem., 1939, **31**, 878.
3944. Tanner K. N., King R. L. Nature, 1958, **181**, 963.
3945. Tawde N. R., Katti M. R. Current Sci., 1956, **25**, 253.
- 3945a. Tawde N. R., Murthy N. S. Proc. Indian Acad. Sci., 1960, **51**, 219.
3946. Tawde N. R., Patankar V. S. Current Sci., 1936, **4**, 869.
3947. Taylor A. H., Crist R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **65**, 1377.
3948. Taylor G. B., Lehner S. Z. phys. Chem. Bodenstein Festband, 1931, 30.
3949. Taylor J. B., Langmuir J. Phys. Rev., 1937, **51**, 753.
3950. Taylor J. H. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1314.
3951. Taylor J. H. Benedict W. S., Strong J. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1884.
3952. Taylor R. C. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 898.

3953. Taylor R. C. Symposium on Molecular Structure and spectroscopy, Columbus, Ohio, June 12, 1957.
3954. Taylor R. C., Cross P. C. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 41.
3955. Taylor R. C. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 714.
3956. Taylor W. J. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 625.
- 3956a. Tazaki H. J. Sci. Hiroshima Univ. A, 1940, **10**, 37.
3957. Teal G. K., Mc Wood G. E. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 760.
- 3957a. Terhune R. W., Peters C. W. J. Molecul. Spectrosc., 1959, **3**, 138.
3958. Terres E., Wesemann H. Angew. Chem., 1932, **45**, 795.
3959. Tetenbaum S. J. Phys. Rev., 1952, **88**, 772.
3960. Thatte V. N., Shahane S. M. Indian J. Phys., 1931, **6**, 155.
3961. Thermodynamic Properties of Dichloromono-fluoromethane (Kinetic Chemicals, Inc., 1939).
3962. Thermodynamic Properties of Trichloromono-fluoromethane (Kinetic Chemicals, Inc., 1939).
- 3962a. Thiel M. V., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 133.
3963. Thiele E. Ann. Physik, 1932, **14**, 937.
- 3963a. Thomaes G., Steenwinkel R. Nature, 1960, **187**, 229.
- 3963b. Thomas M. A., Welsh H. L. Canad. J. Phys., 1960, **38**, 1291.
3964. Thomas N., Gaydon A. G., Brewer L. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 369.
3965. Thomas W. J. O. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 920.
3966. Thomas W. J. O. Z. Phys., 1957, **147**, 92.
3967. Thomas W. J. O., Cox J. T., Gordy W. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1718.
3968. Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1939, **35**, 697.
3969. Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1941, **37**, 249.
3970. Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1941, **37**, 251.
3971. Thompson H. W. Trans. Faraday Soc., 1941, **37**, 344.
3972. Thompson H. W., Green B. A. Spectrochim. acta, 1956, **8**, 129.
3973. Thompson H. W., Harris G. P. Trans. Faraday Soc., 1944, **40**, 295.
3974. Thompson H. W., Temple R. B. J. Chem. Soc., 1948, 1422.
3975. Thompson H. W., Torkington P. Proc. Roy Soc. A, 1945, **184**, 21.
3976. Thompson H. W., Williams R. L. Proc. Roy. Soc., 1953, **220**, 435.
3977. Thompson H. W., Williams R. L., Callomon H. J. Spectrochim. acta, 1952, **5**, 313.
3978. Thompson M., Armstrong W. G. Trans. Electrochem. Soc., 1928, **54**, 85.
3979. Thomsen J. Ann. Physik, 1873, **148**, 368.
3980. Thomsen J. Ann. Physik, 1874, **227**, 194.
3981. Thomsen J. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1882—1886.
3982. Thomsen J. Chem. Ber., 1883, **16**, 2616.
3983. Thomsen J. Z. phys. Chem., 1905, **52**, 343.
3984. Thorburn R., Craggs J. D. Proc. Phys. Soc. B., 1956, **69**, 682.
3985. Thorn R. J., Winslow G. H. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 186.
3986. Thornton C. G. Dissert. Abstr., 1954, **14**, 604.
3987. Thorpe T. E., Hambly J. J. Chem. Soc., 1889, **55**, 163.
3988. Thrush B. A. Proc. Roy. Soc. A, 1956, **235**, 143.
- 3988a. Thrush B. A. Nature, 1960, **186**, 1044.
- 3988b. Thrush B. A. Proc. Chem. Soc., 1960, 339.
3989. Thunberg S. F. Z. Phys., 1936, **100**, 471.
- 3989a. Thyagarajan G., Cleveland F. F. J. Molecul. Spectrosc., 1960, **5**, 210.
- 3989b. Tidwell E. D., Plyler E. K., Benedict W. S. J. Opt. Soc. Amer., 1960, **50**, 1243.
3990. Tilden W. A., Barnett R. E. J. Chem. Soc., 1896, **69**, 154.
3991. Timm B., Mecke R. Z. Phys., 1935, **98**, 363.
- 3991a. Tobias I., Fallon R. J., Vanderville J. T. J. Chem. Phys., 1960, **33**, 1638.
3992. Todd B. J., Miller R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 530.
3993. Todd S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 4115.
3994. Todd S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2914.
3995. Toennies J. P. Dissert. Abstr., 1958, **18**, 423.
3996. Toennies J. P., Green E. F. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1366.
3997. Toennies J. P., Green E. F. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 655.
3998. Tombs N. C., Welch J. E. J. Iron and Steel Inst., 1952, **172**, 69.
3999. Tomlin D. H. Proc. Phys. Soc., 1954, **67**, 787.
4000. Topley B. Chemistry and Industry, 1959, 431.
4001. Torgeson D. R., Sahama T. G. J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2156.
4002. Torkington P. Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 445.

4003. Torkington P. *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 894.
4004. Torkington P. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1373.
4005. Torkington P., Thompson H. W. *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 236.
4006. Townes C. H., Holden A. N., Merritt F. R. *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 64.
4007. Townes C. H., Holden A. N., Merritt F. R. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 513.
4008. Townes C. H., Merritt F. R. *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 558.
4009. Townes C. H., Merritt F. R., Holden A. N. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1113.
4010. Townes C. H., Merritt F. R., Wright B. D. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1334.
4011. Townes C. H., Schawlow A. L. *Microwave Spectroscopy*. New York, 1955.
- 4011a. Tozer B. A. *Nature*, 1959, **183**, 1389.
4012. Trambarulo R., Ghosh S. N., Burrus C. A., Gordy W. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 851.
4013. Trautz M., Adler H. *Z. Phys.*, 1934, **89**, 12.
4014. Trautz M., Bhandarkar D. S. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1919, **106**, 95.
4015. Treadwell W. D., Terebesi L. *Helv. chim. acta*, 1935, **18**, 103.
4016. Treadwell W. D., Werner W. *Helv. chim. acta*, 1953, **36**, 1436.
4017. Trefonas L., Lipscomb W. N. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 54.
4018. Trischka J. W. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1811.
4019. Troost L., Hautefeuille P. *C. r. Acad. sci.*, 1870, **70**, 252.
4020. Troost L., Hautefeuille P. *Ann. chim. phys.*, 1876, **9**, 70.
4021. Trotman-Dickenson A. F. *Chemistry and Industry*, 1959, 1602.
4022. Truchot Ch. *C. r. Acad. sci.*, 1884, **98**, 821.
4023. Truchot Ch. *C. r. Acad. sci.*, 1884, **98**, 1330.
4024. Trumpy B. *Z. Phys.*, 1934, **90**, 133.
- 4024a. Tsuboi M. *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 505.
4025. Tsuboi M., Shimanouchi T., Mizushima S. *Spectrochim. acta*, 1958, **13**, 80.
4026. Tuomikoski P. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2083.
4027. Turner L., Harris W. *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 1019.
4028. Turner L., Harris W. *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 626.
4029. Tyler J. K., Sheridan J. *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 119.
4030. Uchida J. *Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 1936, **30**, 71.
4031. Udy M. C., Boulger F. W. *The Properties of Graphite*, BMJ-T-35, 1950.
4032. Ueda Y. *Sci. Repts. Tôhoku Univ.*, 1933, **22**, 448.
4033. Ueta J. *J. Chem. Soc. Japan*, 1931, **52**, 740.
4034. Uhler H. S., Patterson R. A. *Astrophys. J.*, 1915, **42**, 434.
4035. Uhler U. *Arkiv. fys.*, 1954, **8**, 295.
4036. Uhler U., Akerlind L. *Arkiv fys.*, 1956, **10**, 431.
4037. Unterberger R. R., Trambarulo R., Smith W. V. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 565.
4038. Urey H. C., Bates J. R. *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1541.
4039. Urey H. C., Dawsey L. H., Rice F. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1371.
4040. Urey H. C., Johnston H. *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2131.
4041. Urey H. C., Rittenberg D. *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 137.
4042. Urey H. C., Rittenberg D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1885.
4043. Urey H. C., Teal G. K. *Revs. Mod. Phys.*, 1935, **7**, 34.
4044. Vago E. E., Barrow R. F., *Contributions étude structure molécules*. Liège, 1947.
4045. Vago E. E., Barrow R. F. *Proc. Phys. Soc.*, 1947, **59**, 449.
4046. Vago E. E., Barrow R. F. *Victor Henri Memorial Volume*, 1948, 201.
4047. Vaidya B. K. *Nature*, 1932, **130**, 963.
4048. Vaidya W. M. *Proc. Roy. Soc. A*, 1934, **147**, 513.
4049. Vaidya W. M. *Pros. Indian Acad. Sci. A*, 1937, **6**, 122.
4050. Vaidya W. M. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1938, **7**, 321.
4051. Vaidya W. M., *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, 1941, **7**, 89.
4052. Vaidya W. M. *Proc. Phys. Soc. A*, 1951, **64**, 428.
4053. Van Arkel A. E., Flood E. A., Bright F. H. *Canad. J. Chem.*, 1953, **31**, 1009.
4054. Vance J. E., Huffman J. K. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 215.
4055. Vanderkooi W. N., De Vries T. *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 636.
4056. Vanderryn J. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 331.
4057. Van Horne B. H., Hause C. D. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 56.
4058. Van Itterbeck A., Van Doninck W. *Physica*, 1943, **10**, 481.
4059. Van Itterbeck A., Paemel O. *Physica*, 1938, **5**, 593.

4060. Van Itterbeck A., Paemel O. *Physica*, 1938, 5, 845.
4061. Van Itterbeck A., Spaepen J. *Physica*, 1943, 10, 173.
4062. Van Laar J. J. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1917, 20, 138.
4063. Van Laar J. J. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1921, 23, 267.
4064. Van Urk A. T., Nijhoff G. P. *Commun. Phys. Lab., Univ. Leiden*, 1925, No. 169c.
4065. Van Vleck J. H. *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 177.
4066. Van Vleck J. H. *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 219.
4067. Van Vleck J. H. *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 20.
4068. Van Vleck J. H. *Phys. Rev.*, 1936, 49, 417.
4069. Van Vleck J. H. *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 327.
- 4069a. Van de Vorst A., Duchesne J. *Bull. classe Sci. Acad. roy. Belg.*, 1959, 45, 686.
4070. Van Wazer J. R. *Phosphorus and its Compounds. Vol. I; Chemistry Intersci. Publ. New York — London*, 1958.
- 4070a. Varney R. N. *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1314.
4071. Varshni Y. P. *Z. phys. Chem.*, 1955, 204, 188.
4072. Varshni Y. P. *Revs. Mod. Phys.*, 1957, 29, 664.
4073. Varshni Y. P. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 1081.
4074. Varshni Y. P. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 1087.
- 4074a. Vaughan J. D., Muetterties E. L. *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 1787.
4075. Vedar Z. *Krist.*, 1931, 77, 411.
4076. Velasko R. *Canad. J. Phys.*, 1957, 35, 1204.
4077. *Velocity of Light Redetermined by NBS. J. Opt. Soc. America*, 1954, 44, 507.
4078. Venkateswaran C. S. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1936, 4, 345.
- 4078a. Venkateswaran C. S. *Nature*, 1937, 140, 151.
4079. Venkateswaran S. *Nature*, 1931, 127, 406.
4080. Venkateswaran S. *Indian J. Phys.*, 1931, 6, 275.
4081. Venkateswaran S. *Philos. Mag.*, 1932, 14, 258.
4082. Venkateswaran S. *Philos. Mag.*, 1933, 15, 263.
4083. Venkateswaran S. *Philos. Mag.*, 1933, 15, 267.
4084. Venkateswarlu K. *Indian J. Phys.*, 1931, 6, 284.
4085. Venkateswarlu K., Pillai M. G. K. *Z. phys. Chem.*, 1958, 18, 391.
4086. Venkateswarlu K., Sundaram S. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 2368.
4087. Venkateswarlu K., Sundaram S. *Proc. Phys. Soc. A*, 1956, 69, 180.
4088. Venkateswarlu P. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1947, 26, 22.
4089. Venkateswarlu P. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1947, 25, 138.
4090. Venkateswarlu P. *Phys. Rev.*, 1950, 77, 79.
4091. Venkateswarlu P. *Phys. Rev.*, 1950, 77, 677.
4092. Venkateswarlu P. *Phys. Rev.* 1951, 81, 821.
4093. Venkateswarlu P., Khanna B. N. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1959, 49, 117.
4094. Venkateswarlu P., Verma R. D. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1957, 46, 251.
4095. Venkateswarlu P., Verma R. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1957, 46, 416.
4096. Venkateswarlu P., Verma R. D. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1958, 47, 150.
4097. Venkateswarlu P., Verma R. D. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1958, 47, 161.
4098. Verhaeghe J. *Wiss. Natuurk. Tijdschr.*, 1935, 7, 224.
4099. Verma R. D. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1958, 47, 196.
4100. Verma R. D. *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 1958, 48, 197.
4101. Verma R. D. *Spectrochim. acta*, 1959, No. 9, 751.
4102. Verma R. D. *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 738.
- 4102a. Verma R. D., Mulliken R. S. *J. Molecul. Spectrosc.*, 1961, 6, 419.
4103. Vesper H. G., Rollefson G. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 620.
4104. Vestin R. *Acta chem. scand.*, 1954, 8, 530.
4105. Vetter F. A., Kubaschewski O. *Z. Elektrochem.*, 1953, 57, 243.
- 4105a. Vidale G. L. *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 314.
4106. Vier D. T., Mayer J. E. *J. Chem. Phys.*, 1944, 12, 28.
4107. Vierling O., Mecke R. *Z. Phys.*, 1935, 99, 204.
4108. Vigroux E., Migeotte M., Neven L. *Physica*, 1957, 19, 140.
4109. Villa H. *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 1950, 69, 9.
4110. Villars D. S. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1929, 15, 705.

4111. Villars D. S. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1930, **16**, 396.
4112. Villaseca L. B., Rodriguez M. P., Cubero M. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1069.
4113. Vodar B. J. phys. et radium, 1948, **9**, 166.
4114. Voelz F. L., Cleveland F. F., Meister A. G., Bernstein R. B. J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, 1061.
4115. Voelz F. L., Cleveland F. F., Meister A. G., Bernstein R. B. J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, 889.
4116. Voeltz F. L., Meister A. G., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1084.
4117. Voelz F. L., Meister A. G., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1498.
4118. Voge H. H. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 406.
4119. Voge H. H. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 581.
4120. Vold R. D. J. Amer. Chem. Soc. 1935, **57**, 1192.
4121. Wagman D. D., Kilpatrick J. E., Pitzer K. S., Rossini F. D. J. Res. NBS, 1945, **35**, 467.
4122. Wagman D. D., Kilpatrick J. E., Taylor W. I., Pitzer K. S., Rossini F. D. J. Res. NBS, 1945, **34**, 143.
4123. Wagner E. L., Bulgozdy E. L. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1210.
4124. Wagner J. Z. phys. Chem. B, 1939, **45**, 69.
4125. Wagner J. Z. phys. Chem., 1941, **48**, 309.
4126. Wagner P., Duncan A. B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 2609.
4127. Wahrhaftig A. L. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 248.
4128. Wainfan N., Walker W. C., Weisler G. L. Phys. Rev., 1955, **99**, 542.
4129. Waldron J. D. Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, 102.
4130. Waldschmidt E. Metall, 1956, **9/10**, 400.
4131. Waldschmidt E. Metall, 1956, **23/24**, 1126.
4132. Walker B. E., Grand J. A., Miller R. R. J. Phys. Chem., 1956, **60**, 231.
- 4132a. Walker W. C., Wessler G. H. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1962.
- 4132b. Wallace L. Astrophys. J., 1961, **132**, 894.
4133. Wallace W. E., Craig R. S., Krier C. A. U. S. Atomic Energy Comm., NYO 6325, 1955.
4134. Wallace W. E., Craig R. S., Saba W. G., Sterrett K. E. Atomic Energy Comm., NYO 6334, 1957.
4135. Wallace J. I., Goodeve C. F. Trans. Faraday Soc., 1931, **27**, 648.
4136. Walsh A. D. Disc. Faraday Soc., 1947, **2**, 18.
4137. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1948, 331.
4138. Walsh A. D. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1502.
4139. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2260.
4140. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2266.
4141. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2288.
4142. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2292.
4143. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2296.
4144. Walsh A. D. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 2306.
4145. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2321.
- 4145a. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1953, 2325.
4146. Walsh A. D. The Threshold of Space. Proc. Conf. Chem. Aeron. (1956), 1957, 165.
- 4146a. Walsh A. D., Warsop P. A. Trans. Faraday Soc., 1961, **57**, 345.
4147. Walters O. H., Barratt S. Proc. Roy. Soc. A, 1928, **118**, 120.
4148. Wapstra A. H. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, 329.
4149. Ward J. J., Hussey M. A. Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, Baltimore, 1949, 599.
4150. Warren B. E., Burwell J. T. J. Chem. Phys., 1935, **3**, 6.
4151. Warren J. W., Graggs J. D. Mass Spectrometry. London, 1950.
4152. Wartenberg H. Z. Elektrochem., 1913, **19**, 482.
4153. Wartenberg H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1926, **151**, 326.
4154. Wartenberg H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1931, **200**, 235.
4155. Wartenberg H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1940, **244**, 337.
4156. Wartenberg H. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., 1946, 55.
4157. Wartenberg H. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., 1946, 57.
4158. Wartenberg H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1952, **269**, 76.
4159. Wartenberg H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1952, **270**, 328.
4160. Wartenberg H. Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, **283**, 372.
4161. Wartenberg H., Bosse O. Z. Elektrochem., 1922, **28**, 384.
4162. Wartenberg H., Fitzner O. Z. anorg. und allgem. Chem., 1926, **151**, 313.
4163. Wartenberg H., Hanisch K. Z. phys. Chem. A, 1932, **161**, 463.
4164. Wartenberg H., Klinkott G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1930, **193**, 409.
4165. Wartenberg H., Lerner-Steinberg. Angew. Chemie, 1925, **38**, 591.
4166. Wartenberg H., Moehl H. Z. phys. Chem. 1927, **128**, 439.
4167. Wartenberg H., Muchlinski A., Riedler G. Angew. Chemie, 1924, **37**, 457.
4168. Wartenberg H., Riteris G. Z. anorg. und allgem. Chem., 1949, **258**, 356.

4169. Wartenberg H., Schiffer J. Z. anorg. und allgem. Chem., 1955, 278, 326.
4170. Wartenberg H., Schulz H. Z. Elektrochem., 1921, 27, 568.
4171. Wartenberg H., Schütte R. Z. anorg. und allgem. Chem., 1933, 211, 222.
4172. Wartenberg H., Schütza H. Z. phys. Chem. A, 1933, 164, 386.
4173. Wartenberg H., Sprenger G., Taylor J. Z. phys. Chem., Bodenstein—Festband, 1931, 61.
4174. Wartenberg H., Witzel G. Z. Elektrochem., 1919, 25, 209.
4175. Watanabe K. J. Chem. Phys., 1954, 22, 1564.
4176. Watanabe K. J. Chem. Phys., 1957, 26, 542.
4177. Watanabe K., Marmo F. F. J. Chem. Phys., 1956, 25, 965.
4178. Watanabe K., Marmo F. F., Inn C. J. Phys. Rev., 1953, 91, 1155.
4179. Watanabe K., Zelikoff M. J. Opt. Soc. America, 1953, 43, 753.
4180. Watson K. M. Industr. and Engng. Chem., 1950, 42, 713.
4181. Watson W. W. Phys. Rev., 1928, 32, 600.
4182. Watson W. W., Humphreys R. F. Phys. Rev., 1937, 52, 318.
4183. Watson W. W., Koontz P. L. Phys. Rev., 1934, 46, 32.
4184. Watson W. W., Koontz P. L. Phys. Rev., 1934, 45, 561.
4185. Watson W. W., Koontz P. L. Phys. Rev., 1934, 46, 32.
4186. Watson W. W., Parker A. E. Phys. Rev., 1931, 37, 1484.
4187. Watson W. W., Rudnick P. Phys. Rev., 1927, 29, 413.
4188. Weatherly T. L. Dissert. Abstr., 1958, 18, 1469.
4189. Weatherly T. L., Williams D. Phys. Rev., 1952, 87, 517.
- 4189a. Weber A., McGinnis E. A. J. Molecul. Spectrosc., 1960, 4, 195.
4190. Weber A., Meister A. G., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1953, 21, 930.
4191. Weber J. H. A. I. Ch. E. Journal, 1959, 5, 17.
4192. Weigel O. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1915, 299.
4193. Weiler J. Ann. Physik (5), 1929, 1, 361.
4194. Weinard J. Ann. astrophys., 1955, 18, 334.
4195. Weinberger M. A., Schneider W. G. Canad. J. Chem., 1952, 30, 422.
4196. Weisbaum S., Beers Y., Herrmann G. Phys. Rev., 1953, 90, 338.
4197. Weiss L., Neumann E. Z. anorg. und allgem. Chem., 1950, 65, 248.
4198. Weiss P. Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1950, 3, 241.
4199. Weissmann H. B., Bernstein R. B., Rosser S. E., Meister A. G., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1955, 23, 544.
4200. Weissmann H. B., Meister A. G., Cleveland F. F. J. Chem. Phys., 1958, 29, 72.
4201. Weizel W. Bandenspektren. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1931.
4202. Welsh H. L., Crawford M. F., Thomas T. R., Love G. R. Canad. J. Phys., 1952, 30, 577.
4203. Welti D., Barrow R. F. Proc. Phys. Soc. A, 1952, 65, 629.
- 4203a. Weniger S. Ann. phys., 1957, 2, 369.
4204. Weniger S., Herman R. J. phys. et radium, 1958, 19, 582.
4205. Wentink T. J. J. Chem. Phys., 1958, 29, 188.
4206. Wentink T. J. J. Chem. Phys., 1959, 30, 105.
4207. Wentink T. J., Koski W. S., Cohen V. W. Phys. Rev., 1951, 81, 948.
- 4207a. Wentink T., Tiensun V. H. J. Chem. Phys., 1958, 28, 826.
42076. Wentorf R. H. J. Chem. Phys., 1957, 26, 956.
4208. Wentorf R. H. J. Phys. Chem., 1959, 63, 1934.
4209. Wertheimer M. R. C. r. Acad. sci., 1959, 248, 1640.
4210. Wertheimer R., Clouard M. C. r. Acad. sci., 1957, 245, 1793.
4211. West C. A. J. Chem. Soc., 1902, 81, 923.
4212. West C. A. Proc. Chem. Soc., 1902, 18, 138.
4213. West E. D. J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 29.
4214. West E. D., Ginnings D. C. J. Phys. Chem., 1957, 61, 1573.
4215. West E. D., Ginnings D. C. J. Res. NBS, 1958, 60, 309.
4216. West J. R. Trans. Amer. Inst. Chem. Engng. 1948, 44, 287.
4217. West J. R. Industr. and Engng. Chem., 1950, 42, 713.
4218. West J. P., Giusti G. P. J. Phys. and Colloid Chem., 1950, 54, 601.
4219. West W., Farnsworth M. J. Chem. Phys., 1933, 1, 402.
4220. Westenberg A. A., Goldstein J. H., Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1949, 17, 1319.
4221. Westenberg A. A., Wilson E. B. J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 109.

4222. Weston R. E. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1248.
- 4222a. Westrum E. F. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. New York, 1959, 275.
4223. Westrum E. F. Eyring L. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2045.
4224. Westrum E. F., Pitzer K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1940.
4225. Wet roff G. C. r. Acad. sci., 1939, **208**, 903.
4226. Wet roff G. C. r. Acad. sci., 1941, **213**, 780.
4227. Whalley T. P., Kleinberg J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 79.
4228. Whalley E. Canad. J. Technol. 1955, **33**, 111.
4229. Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G. Canad. J. Chem., 1953, **31**, 722.
4230. Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G. Canad. J. Chem., 1955, **33**, 633.
4231. Whalley E., Schneider W. G. Trans. ASME, 1954, **76**, 1001.
4232. Whalley E., Schneider W. G. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1644.
4233. Whiffen D. H. Proc. Chem. Soc., 1960, 97.
4234. White D. Phys. Rev., 1950, **79**, 236.
4235. White D., Friedman A. S., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3565.
4236. White D., Friedman A. S., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5713.
4237. White D., Jih-Heng H., Johnston H. L. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1149.
4238. White D., Mann D. E., Walsh P. N., Sommer A. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 481.
4239. White D., Mann D. E., Walsh P. N., Sommer A. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 488.
- 4239a. White D., Rubin T., Camky P., Johnston H. L. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 1607.
- 4239b. White D., Walsh P. N., Goldstein H. W., Dever D. F. J. Phys. Chem., 1961, **65**, 1404.
4240. White D., Walsh P. N., Mann D. E. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 508.
4241. White J. U. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 79.
4242. White J. U. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 459.
4243. Whitecomb S. E., Lagemann R. T. Phys. Rev., 1939, **55**, 181.
4244. Whittle E., Dows D. A., Pimental G. C. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1943.
4245. Wichers E. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1432.
4246. Wichers E. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2447.
4247. Wichers E. J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 2033.
4248. Wichers E. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 3235. (См. Усп. химии, 1957, **26**, 717).
4249. Wichers E. J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 4121.
4250. Wicke E. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., 1946, 89.
4251. Wicke E. Angew. Chemie, A, 1948, **60**, 65.
4252. Wicke E. Z. Elektrochem., 1949, **53**, 212.
4253. Wicke E. J. Phys. Chem., 1952, **56**, 358.
4254. Wicke E., Franck E. U. Angew. Chemie, 1954, **66**, 701.
4255. Wicke E., Friz H. Z. Elektrochem., 1953, **57**, 9.
4256. Wiebe R., Gaddy V. L., Heins C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 1721.
4257. Wieland K. Z. Phys., 1952, **133**, 229.
4258. Wieland K. Rev. Inst. franç. pétrole, 1958, **13**, 635.
- 4258a. Wieland K., Heise M. Angew. Chemie, 1951, **63**, 438.
4259. Wieland K., Heise M. Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1952, **10**, 12.
- 4259a. Wieland K., Herzog A. Helv. chim. acta, 1949, **32**, 889.
4260. Wieland K., Newburgh R. Helv. phys. acta, 1949, **22**, 590.
4261. Wieland K., Newburgh R. Helv. phys. acta, 1952, **25**, 87.
4262. Wieland K., Waser J. Phys. Rev., 1952, **85**, 385.
4263. Wierl R. Ann. Physik, 1931, **8**, 521.
4264. Wierl R. Ann. Physik, 1932, **13**, 453.
4265. Wiggins T. A., Shearer J. N., Shull E. R., Rank D. H. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 547.
4266. Wiggins J. A., Shull E. R., Rank D. H. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1368.
4267. Wigner E., Witmer E. Z. Phys., 1928, **51**, 859.
4268. Wilkes G. B. J. Amer. Ceram. Soc. 1932, **15**, 72.
4269. Wilkins R. L., Altman R. L. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 337.
- 4269a. Wilkins R. L. J. Chem. Eng. Data, 1960, **5**, 337.
4270. Wilkinson M. K. Phys. Rev., 1950, **79**, 233.
4271. Wilkinson P. G. Canad. J. Phys., 1956, **34**, 250.
4272. Wilkinson P. G. Canad. J. Phys., 1956, **34**, 643.
4273. Wilkinson P. G. Astrophys. J., 1957, **126**, 1.
4274. Wilkinson P. G. J. Molecul. Spectrosc., 1958, **2**, 387.

4275. Wilkinson P. G. Bull. Amer. Phys. Soc., 1959, **4**, 152.
4276. Wilkinson P. G. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 773.
- 4276a. Wilkinson P. G. J. Chem. Phys., 1960, **32**, 1061.
- 4276b. Wilkinson P. G. J. Mol. Spectrosc., 1961, **6**, 1.
4277. Wilkinson P. G., Houk N. B. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 528.
4278. Wilkinson P. G., Johnston H. L. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 190.
4279. Wilkinson P. G., Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1895.
4280. Wilkinson P. G., Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 674.
4281. Williams Q., Cox J. F., Cordy W. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1524.
4282. Williams Q., Gordy W. Phys. Rev., 1950, **79**, 925.
4283. Williams Q., Sheridan J., Gordy W. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 164.
4284. Wilmshurst J. K., Bernstein H. J. J. Chem. Phys., 1957, **27**, 661.
4285. Wilmshurst J. K., Bernstein H. J. Canad. J. Chem., 1957, **35**, 226.
4286. Wilson E. D. Astrophys. J., 1929, **69**, 34.
4287. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 526.
4288. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 617.
4289. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 948.
4290. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1939, **7**, 1047.
4291. Wilson E. B. Chem. Rev., 1940, **27**, 17.
4292. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 76.
4293. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C. Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibration Spectra. New York—Toronto—London, 1955.
4294. Wilson E. B., Howard J. B. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 260.
4295. Wilson M. K., Badger R. M. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 741.
4296. Wilson M. K., Badger P. M. Phys. Rev., 1949, **76**, 472.
4297. Wilson M. K., Polo S. R. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1716.
4298. Wise H. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 927.
4299. Wise H. J. Phys. Chem., 1954, **58**, 389.
- 4299a. Wise S. S., Margrave J. L., Altman R. L. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 915.
4300. Witmer E. E. Phys. Rev., 1926, **28**, 1223.
4301. Witmer E. E. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 618.
4302. Witte W. P., Barrow R. F. Trans. Faraday Soc., 1959, **55**, 730.
4303. Wittke H. Z. phys. Chem. B, 1940, **48**, 1.
4304. Wittig F. E. Z. Metallkunde, 1952, **43**, 158.
4305. Wohl K. Z. Elektrochem., 1924, **30**, 49.
4306. Wohl K., Elbe G. Z. phys. Chem. B, 1929, **5**, 241.
4307. Wohl K., Magat M. Z. phys. Chem. B, 1932, **19**, 117.
4308. Wolcott N. M. Philos. Mag., 1957, **2**, 1246.
4309. Wolfe P. N. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 976.
4310. Wolfe P. N., Williams D. Phys. Rev., 1954, **93**, 360.
- 4310a. Wofsborg M. J. Chem. Phys. 1960, **33**, 2.
4311. Woltz P., Jones E. A. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 502.
4312. Woltz P., Jones E. A., Nielsen A. H. Phys. Rev., 1949, **76**, 200.
4313. Woltz P. J. H., Jones E. A., Nielsen A. H. Phys. Rev., 1950, **79**, 416.
4314. Woltz P. J. H., Jones E. A., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 378.
4315. Woltz P. J., Nielsen A. H. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 307.
4316. Wong C. H., Schomaker V. J. Chem. Phys., 1958, **28**, 1010.
4317. Woo S. C., Bagder R. M. Phys. Rev., 1932, **39**, 932.
4318. Wood D. L. Phys. Rev., 1949, **75**, 1113.
4319. Wood D. L., Bell E. E., Nielsen H. H. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1950, **36**, 497.
4320. Wood R. E., Stevenson D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1650.
4321. Wood R. W., Collins G. Phys. Rev., 1932, **42**, 386.
- 4321a. Woodworth R. C., Skell P. S. J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 3383.
4322. Woolley H. W. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 470.
4323. Woolley H. W. Phys. Rev., 1947, **72**, 183.
4324. Woolley H. W. J. Res. NBS, 1948, **40**, 163.
4325. Woolley H. W. J. Res. NBS, 1954, **52**, 289.
4326. Woolley H. W. J. Res. NBS, 1955, **54**, 299.
4327. Woolley H. W. NACA Tech. Note 3271, 1956.
4328. Woolley H. W., Benedict W. S., NACA Tech. Note 3272, 1956.
4329. Woolley H. W., Scott R. B., Bricwedde F. G. J. Res. NBS, 1948, **41**, 379.
4330. Worley R. E. Phys. Rev., 1943, **64**, 207.
4331. Worley R. E., Jenkins F. A. Phys. Rev., 1938, **54**, 305.
4332. Wouters J. Bull. cl. Sci. Acad. roy. Belgique, 1934, **20**, 782.
4333. Wouters J., de Hemptinne M. Nature, 1938, **141**, 412.
4334. Wray K. L., Hornig D. F. J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1271.
4335. Wright N., Randall H. M. Phys. Rev., 1933, **44**, 391.

4336. Wu T. Y. Phys. Rev., 1934, **46**, 465.
4337. Wu T. Y. J. Chinese Chem. Soc., 1936, **4**, 402.
4338. Wu T. Y. J. Chem. Phys. 1937, **5**, 302.
4339. Wu T. Y. J. Chem. Phys., 1937, **5**, 392.
4340. Wu T. Y. Vibration Spectra and Structure of Polyatomic Molecules. Peking, 1939.
4341. Wu T. Y. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 481.
4342. Wu T. Y. J. Chem. Phys., 1940, **8**, 489.
4343. Wu T. Y. J. Chem. Phys., 1942, **10**, 116.
4344. Wulf O. R., Melvin E. H. Phys. Rev., 1939, **55**, 687.
4345. Wunderlich G. Z. Elektrochem., 1952, **56**, 218.
4346. Wurm K. Naturwissenschaften, 1928, **16**, 1028.
4347. Wurm K. Z. Phys., 1929, **58**, 562.
4348. Wurm K. Z. Phys., 1929, **59**, 35.
4349. Wüst F., Meuthen A., Durrer R. Die Temperatur — Warmehaltkurven der technisch wichtigen Metalle. Berlin, 1918, 41.
4350. Yamaguchi A. J. Chem. Soc. Japan, 1959, **80**, 1105.
4351. Yamaguchi A., Ichishima I., Shimanouchi T., Mizushima S. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 843.
4352. Yamasaki K., Kotera A., Tatematsu A., Iwasaki M. J. Chem. Soc. Japan, 1948, **69**, 104.
4353. Yan - Khan M., Samuel R. Proc. Phys. Soc., 1936, **48**, 626.
4354. Yarmus L. Phys. Rev., 1956, **104**, 365.
4355. Yates K. P., Nielsen H. H. Phys. Rev., 1947, **71**, 349.
4356. Yntema J. L., Schneider W. G. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 641.
4357. Yoshinaga H. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2206.
4358. Yost D. M. Proc. Indian Acad. Sci. A, 1938, **8**, 333.
4359. Yost D. M., Anderson T. F. J. Chem. Phys., 1934, **2**, 624.
4360. Yost D. M., Anderson T. F., Skoog F. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 552.
4361. Yost D. M., Blair C. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 2610.
4362. Yost D. M., Claussen W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 885.
4363. Yost D. M., De Vault D., Anderson T. F., Lassetre E. N. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 424.
4364. Yost D. M., Lassetre E. N., Grosse S. T. J. Chem. Phys., 1936, **4**, 325.
4365. Yost D. M., Russel H. Systematic Inorganic Chemistry of the 5-th and 6-th Group Non-metallic Elements. New York, 1944.
4366. Yost W. Z. phys. Chem. A, 1931, **153**, 143.
4367. Young F. E. J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 777.
4368. Young F. E. J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 257.
4369. Young F. E., Hildebrand J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 839.
4370. Yusti E. Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. Berlin, 1938.
4371. Yusti E., Lüder H. Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1935, **6**, 209.
4372. Yusti E. Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1944, **15**, 18.
- 4372a. Zachariasen W. H. Z. Krist., 1934, **88**, 150.
4373. Zalesinskii E., Zulinskii R. Bull. Internat. Acad. Polonaise, A, 1928, 479.
4374. Zeelenberg A. P. Nature, 1958, **181**, 42.
4375. Zeeman P. B. Canad. J. Phys., 1951, **29**, 174.
4376. Zeeman P. B., Ritter G. J. Canad. J. Phys., 1954, **32**, 555.
4377. Zeise H. Z. Elektrochem., 1934, **40**, 662.
4378. Zeise H. Z. Elektrochem., 1934, **40**, 885.
4379. Zeise H. Z. Elektrochem., 1935, **41**, 267.
4380. Zeise H. Z. Elektrochem., 1936, **42**, 785.
4381. Zeise H. Z. Elektrochem., 1942, **48**, 494.
4382. Zeise H. Z. Elektrochem., 1942, **48**, 693.
4383. Zeise H. Z. phys. Chem. B, 1942, **51**, 120.
4384. Zeise H. Thermodynamik, Band III/1, Tabellen, Band III/2, Grafische Darstellungen und Literatur. Leipzig, 1954—1957.
4385. Zelikoff M., Watanabe K., Inn E. C. Y., J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1643.
4386. Zeumer H., Roth W. A. Z. Elektrochem., 1934, **40**, 777.
4387. Ziegler L. Chem.-Ingr.-Techn., 1950, **22**, 229.
4388. Zietlow J. P., Cleveland F., Meister A. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1076.
4389. Zimm B. H., Mayer J. E. J. Chem. Phys., 1944, **12**, 362.
- 4389a. Ziomek J. S., Piotrowski E. A., Walsh E. N. Phys. Rev., 1955, **98**, 243.
- 4389b. Ziomek J. S., Piotrowski E. A. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 1087.
4390. Zobel C. R., Duncan A. B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 2611.
4391. Zukowsky G. J. Z. anorg. und allgem. Chem., 1911, **71**, 403.
4392. Zumwalt L. R., Giguere P. A. J. Chem. Phys., 1941, **9**, 458.

## А В Т О Р С К И Й   У К А З А Т Е Л Ь

---

- Абрикосов Н. X. 743  
Авраменко Л. 234  
Агеа (Ageha) 689  
Адам-Жиронн (Adam-Gironne J.) 656  
Адамс (Adams R. A.) 221, 222  
Адель (Adel A.) 173, 453, 473, 644  
Аденштедт (Adenstedt H. K.) 934  
Адлер (Adler H.) 221  
Адни (Hadni A.) 513, 640  
Аихара (Aihara A.) 528, 531, 532  
Айбл (Ibele W. E.) 1007, 1010, 1011  
Айветт (Ivett R. W.) 943  
Аймс (Imes E. S.) 293, 294  
Айрдейл (Iredale T.) 282  
Айринг (Eyring L.) 828  
Акерлинд (Akerlind L.) 924, 925  
Акишин П. А. 414, 508, 575, 579, 580, 710, 711, 731, 732, 740, 741, 759—761, 791, 792, 814, 866, 868, 881, 882, 886, 887, 889, 910, 929  
Аккерман (Ackermann R. J.) 774, 938—940  
Акуиста (Acquista N.) 496, 506, 517, 520, 521, 563, 564, 576, 577, 579, 580, 583, 584, 587, 640  
Аксфорд (Axford D. W. E.) 557, 559  
Акчурина Р. Ш. 877  
Алиханянц Р. А. 878  
Аллен (Allen G.) 578, 588  
Аллен (Allen H. C.) 213, 321, 322, 336, 369, 493, 494, 557, 558, 561, 562, 596, 597, 640—642, 644, 645, 654  
Аллен (Allen P. W.) 67, 370, 564  
Аллисон (Allison H. W.) 852  
Алми (Almy G. M.) 216, 218, 702, 741, 860, 861  
Алфорд (Alford W. J.) 1014  
Альмквист (Almkvist G.) 841  
Альтшуллер (Altschuller A. P.) 389, 398, 726  
Ама (Amat G.) 455  
Амага (Amagat E. H.) 1013  
Амдер (Amdur J.) 999, 1010  
Амирханов Х. И. 1008  
Аммерль (Hammerl H.) 691, 746  
Амптинн (Hemptinne M.) 508, 533, 557  
Анантакришнан (Ananthakrishnan R.) 465  
Анваер Б. И. 160  
Андерсен (Andersen F. A.) 496—498  
Андерсен (Andersen H. C.) 629, 630  
Андерсон (Anderson C. T.) 681, 683, 768, 846, 847  
Андерсон (Anderson K. P.) 744  
Андерсон (Anderson L. C.) 619  
Андерсон (Anderson R. C.) 630  
Андерсон (Anderson R. E.) 506, 507  
Андерсон (Anderson T. F.) 291, 415, 715, 717  
Андерсон (Anderson W. E.) 645  
Андрианов К. А. 693  
Андрійчук (Andrychuk D.) 239, 240  
Андрю (Andrew K. F.) 801, 802  
Андрюс (Andrews E. B.) 607, 608, 614, 631  
Ане (Anet F. A.) 611  
Антипин П. Ф. 692, 693  
Аплиард (Appleyard E. T. S.) 350  
Аракава (Arakawa E. T.) 367, 368  
Армстронг (Armstrong G. T.) 305, 399, 400  
Армстронг (Armstrong W. G.) 855, 856  
Арнетт (Arnett R. L.) 136, 557, 559—561, 563  
Арнолд (Arnold C. W.) 1009  
Артсдален (Artsdalen E. R.) 629, 630, 730, 737—739, 744  
Артъм Р. И. 93  
Арчибалд (Archibald R. C.) 223, 821  
Астон (Aston J. G.) 398, 530  
Асунди (Asundi R. K.) 251, 253, 269, 447, 448, 666, 670  
Аткинсон (Atkinson B.) 631  
Аткинсон (Atkinson R. H.) 489  
Аубери (Awbery J. H.) 397, 485, 768, 821  
Афаф (Afaf M.) 924—926  
Ашли (Ashley M. F.) 221, 403, 420  
Бабкок (Babcock H. D.) 169, 170  
Багавантам (Bhagavantam S.) 557, 717, 979  
Багаряцкий Б. А. 354  
Баджер (Badger P. M.) 173, 367  
Баджер (Badger R. M.) 258, 325, 330, 428, 557, 562, 583, 648  
Бадуре (Bhaduri B. W.) 757, 758  
Байбуз В. Ф. 233, 234, 488, 544, 550—553, 1010, 1016, 1017  
Байдерман (Biederman H.) 1011  
Байков В. И. 864—866, 872, 898  
Баймаков А. Ю. 779  
Байндер (Binder J. L.) 557  
Бак (Bak B.) 496—498, 572—574  
Баккингем (Buckingham R. A.) 1020  
Бакстер (Baxter G.) 288  
Бакулина И. Н. 244, 263, 264, 275, 288  
Баллард (Ballard H. S.) 171  
Баллик (Ballik E. A.) 441—444  
Балтуис (Bulthuis H.) 450  
Банашек Е. И. 729, 770, 878, 936, 937  
Банзе (Banse H.) 485, 544  
Баркер (Barker E. F.) 204, 297, 298, 316, 369, 374, 390, 498—500, 557—560, 562, 583, 642, 644, 716

Барнес (Barnes C.) 84—86, 96, 221, 271—273, 302, 303  
 Барриаулт (Barriault R. J.) 1021  
 Баррон (Barrow T. H. K.) 821  
 Барроу (Barrow R. F.) 214—216, 219, 234, 235, 245, 247, 268, 293—295, 297, 305, 357, 360—362, 366, 607, 608, 614, 631, 638, 663, 665—668, 670, 676, 685, 686, 690, 691, 700, 704, 745, 753—757, 765, 767, 774, 778, 779, 781, 810, 811, 842, 850, 853, 861, 862, 886, 887, 897, 898, 908, 911, 914, 924, 925, 927  
 Барроу (Barrow R. R.) 637, 654  
 Бартелл (Bartell L. S.) 494, 496, 505, 506, 562  
 Бартлетт (Bartlett E. P.) 1013  
 Бартон (Barton H. A.) 358, 359, 384  
 Бартон (Barton J. K.) 910, 913  
 Бартунек (Bartunek P. F.) 642  
 Баршевиц (Barchewitz P.) 295, 297  
 Барышанская Ф. С. 713  
 Басс (Bass A. M.) 453  
 Бассе (Basset J.) 479  
 Бастиансен (Bastiansen O.) 457, 512, 537  
 Бастик (Bastick J.) 656  
 Бастик (Bastick M.) 656  
 Батдорф (Batdorf R. L.) 685, 686  
 Батлер (Butler D.) 927  
 Батлер (Butler E.) 629  
 Батуэкас (Batuecas T. G. M.) 1011, 1013  
 Бауманн (Baumann G.) 73—75, 79, 228  
 Баур (Baur E.) 685, 772, 773, 801, 823, 940  
 Бауэр (Bauer S. H.) 265, 266, 276, 289  
 Бауэр (Bauer T. W.) 876, 877, 884  
 Баффингтон (Buffington R. M.) 538, 1017  
 Бах А. Н. 211  
 Бахадур (Bahadur J.) 1013, 1021  
 Бахман (Bachman J. H.) 514, 517, 519  
 Бейдер (Bader R. F. W.) 611  
 Бейджли (Badgley G. R.) 417  
 Бейес (Bayes K. D.) 353  
 Бейкер (Baker J. G.) 464  
 Бейн (Bain O.) 207—212  
 Бейнбридж 952  
 Бейтс (Bates A. G.) 875  
 Бейтс (Bates E. A.) 820  
 Бейтс (Bates J. R.) 234, 235  
 Бекетов Н. 881  
 Беккер (Becker E. D.) 366, 371, 465  
 Беккер (Becker G.) 398, 939  
 Беккер (Bekker C.) 365, 366  
 Беккетт (Beckett C. W.) 136, 177, 239, 240, 243, 381—385, 1008  
 Белл (Bell E. E.) 463, 596  
 Белл (Bell H.) 787, 788  
 Бельх Л. П. 802, 881  
 Бельцер (Belzer) 470, 650  
 Бенаккер (Beenakker J. J. M.) 1004  
 Бенгтссон (Bengtsson E.) 754  
 Бенгтссон — Кнаве (Bengtsson — Knave E.) 787, 788  
 Бендер (Bender P.) 327  
 Бенедикт (Benedict W. S.) 196—200, 202—206, 212, 293, 294, 370, 374, 375, 454, 471, 494, 495, 501, 503—505, 507, 509—513, 516—520, 537, 542, 543  
 Беннет (Bennett W. H.) 496—501  
 Беннинг (Benning A. F.) 533, 542, 1016, 1017  
 Беннинг (Benning A. T.) 1016  
 Бенсон (Benson G. G.) 864  
 Бентон (Benton A.) 900  
 Бенуа (Benoist S.) 214—216  
 Бенц (Benze B.) 783  
 Бер (Baer P.) 356, 360, 362  
 Берг (Berg W. T.) 821, 906  
 Бергдал (Bergdahl G.) 940  
 Бергенлид (Bergentid U.) 478  
 Бергман Г. А. 488, 689, 690  
 Берд (Bird G. R.) 368, 637  
 Берд (Byrd W. E.) 566, 567  
 Берден (Bearden J. A.) 954, 955  
 Бердж (Biarge J. F.) 502  
 Берджесс (Burgess J. S.) 212, 492, 493  
 Бердсалл (Birdsall C. M.) 1007  
 Берендт (Berendt H.) 776  
 Берк (Burk D. L.) 933  
 Берк (Burke T. G.) 463, 465, 466  
 Беркенгейм А. 159  
 Беркович (Berkowitz J.) 629, 734, 740, 743, 744, 753, 774, 803, 867, 868, 872, 874, 881, 882, 885, 897, 908, 910, 911, 938—940.  
 Берл (Berl W. G.) 740  
 Берман (Bermen R.) 480  
 Бернал (Bernal J. D.) 713  
 Бернард Д. 157  
 Бернелл (Burnelle L.) 614  
 Бернс (Burns J. E.) 395  
 Бернс (Burns R. P.) 483—485, 759, 774, 776, 777  
 Бернс (Burns W. G.) 488  
 Бернштейн (Bernstein H. J.) 159, 240, 241, 357, 419, 428, 435, 462, 501, 502, 544, 549, 568, 575, 578, 588, 640  
 Бернштейн (Bernstein R. B.) 500, 501, 503, 504, 507, 513, 532, 536, 545  
 Берри (Berry R. S.) 792, 866  
 Беррус (Burrus C. A.) 299, 323, 370, 416  
 Бертин (Bertin H. J.) 400  
 Бертло (Berthelot M.) 160, 180, 265, 305, 306, 396, 398, 431, 433—435, 488, 545—549, 553, 594, 604, 655, 659, 693, 738, 747, 776, 992  
 Бертрам (Bertram A.) 338, 525, 537, 538, 603, 738  
 Берш (Boersch H.) 457  
 Бете Г. 74, 945  
 Бетелл (Bethell D. E.) 713  
 Бёргер (Börger E.) 306, 738, 739, 802, 939  
 Бил (Beal J. B.) 683, 730  
 Билекки (Bielecki A. J.) 535  
 Бир (Beer B. S.) 447  
 Бискамп (Biskamp H.) 450  
 Бисон (Beeson C. M.) 277  
 Битти (Beattie J. A.) 943, 992, 1004, 1012, 1014, 1015, 1021  
 Бич (Beach J. Y.) 416—419, 429, 527—531, 535, 536, 564, 569, 579  
 Бич (Beach V.) 476, 477  
 Блан (Blanc M.) 879  
 Бланчард (Blanchard E. R.) 527  
 Бланчард (Blanchard L. R.) 634, 655  
 Блау (Blau H. H.) 462  
 Блеветт (Blevett J. P.) 655, 849, 856  
 Блегг (Blagg J. C. L.) 304  
 Блейк (Blake R. C.) 282  
 Блейн (Blaine L. R.) 213, 454, 640—642  
 Блукис 321  
 Блумер (Bloomer O. T.) 1010  
 Блэкберн (Blackburn C. M.) 450  
 Блэкберн (Blackburn P. E.) 483  
 Блэкман (Blacman M.) 138, 139  
 Блэкуэлл (Blackwell D. E.) 213  
 Блэр (Blair C. M.) 277, 291, 527  
 Блю (Blue G. D.) 868, 881, 882  
 Блюм (Bloom H.) 910, 913  
 Блюменталь (Bloomenthal S.) 925  
 Боголюбов Н. Н. 987  
 Богро (Bogros A.) 879  
 Бодар (Bodareu E.) 1015

- Боденштейн М. (Bodenstein M.) 233, 290, 291, 310, 489, 553  
 Бойд (Boyd D. R. J.) 300, 493  
 Бойер (Boyer W. M.) 504  
 Бойс (Boys S. F.) 610  
 Бойтлер (Beutler H.) 183, 194, 910, 914  
 Бокрис (Bockris J.) 136  
 Бокхофф (Bockhoff F. J.) 338  
 Болдуин (Baldwin W. M.) 280  
 Болл (Ball A. F.) 797, 798, 943  
 Болл (Ball G. N.) 406, 407, 500  
 Болл (Ball J. J.) 294, 454  
 Бомфальк (Bohmfalk E. F.) 565, 571, 579—581  
 Бон (Vaughan E. C.) 688  
 Бонем (Bonham R. A.) 562  
 Боннер (Bonner L. G.) 557, 559, 560, 583  
 Бонхёффер (Bonhöffer K. F.) 234  
 Борисов Е. А. 805  
 Борн (Born M.) 138  
 Боссе (Bosse O.) 943  
 Боттомли (Bottomley G. A.) 1011, 1014, 1017—1019  
 Боулджер (Boulger F. W.) 479  
 Боулс (Bowles R. R.) 1015  
 Боун (Boun C. E. H.) 656  
 Боуэн (Bowen E. J.) 264  
 Боуэн (Bowen H. J. H.) 325, 495, 505—507  
 Боуэн (Bowen T. J.) 637  
 Боцман (Bozman W. R.) 787  
 Боцоки (Bozoky L.) 172, 173  
 Брадт (Bradt P.) 309  
 Брайант (Bryant W. M. D.) 603  
 Бранд (Brand J. C. D.) 463, 487  
 Брандт (Brandt P.) 462  
 Брандт (Brandt W. H.) 217—219  
 Бранскомб (Branscomb L. M.) 178, 179, 236  
 Браттен (Brattain R. R.) 557, 559  
 Браун (Braun R. M.) 136  
 Браун (Broun T. T.) 564  
 Браун (Brown H. W.) 366, 373  
 Браун (Brown J. K.) 600  
 Браун (Brown M.) 367, 368  
 Браун (Brown M. G.) 246, 266  
 Браун (Brown R. G.) 498  
 Браун (Brown W. G.) 268, 273, 280, 283, 284, 289, 291  
 Брауне (Braune H.) 327, 339, 418, 419  
 Брауэр (Brauer G.) 277  
 Бредероде (Brederode H.) 411, 412  
 Бредиг (Bredig M. A.) 879, 905, 906  
 Брей (Gray W. C.) 232  
 Бреккетт (Brackett E.) 872, 873  
 Бретшнейдер (Bretschneider O.) 549  
 Бреусов О. Н. 822  
 Бречер (Bretscher E.) 433  
 Бриглеб (Briegleb G.) 1009  
 Бриджман (Bridgeman O. C.) 992, 1014  
 Бриджман (Bridgman P. W.) 429, 1012, 1019, 1020  
 Брикведе (Brickwedde F. G.) 47, 184—188, 191—193, 1007  
 Брикс (Brix P.) 171, 179  
 Бринер (Briner E.) 1011  
 Брирли (Brierley J. S.) 1021  
 Брицке Э. В. 160  
 Бродерсен (Brodersen P. H.) 254, 265, 266, 270, 276  
 Бродерсен (Brodersen S. B.) 496—498  
 Бродский А. 31  
 Бройда (Broida H. P.) 171, 213, 353, 357, 452, 453, 606, 607, 627  
 Брокмёллер (Brockmüller J.) 430  
 Брокуэй Л. О. (Brockway L. O.) 256, 327, 415—419, 429, 457, 492, 495, 496, 502—506, 508, 511—513, 515, 517, 518, 532, 533, 562, 564, 569, 579, 643, 717  
 Бронс (Brons F.) 449  
 Бронс (Brons H. H.) 353—355, 450  
 Броунштейн (Braunstein R.) 863, 872  
 Броунштейн Б. И. 83, 84, 86, 92, 93, 96—99, 229, 288, 332  
 Брук (Brook M.) 358, 359, 396  
 Брукс (Brooks G. L.) 1019  
 Брукс (Brooks W. V. F.) 271  
 Бруннер (Brunner R.) 685, 694, 772, 773, 801, 823, 940  
 Бруэр Л. (Brewer L.) 137, 147, 156, 157, 160, 247, 271, 284, 285, 302—304, 329, 330, 336, 394, 420, 421, 425, 479, 481, 482, 484, 655, 658, 677, 687—689, 733, 771—777, 780, 784, 800, 805, 811, 824, 827, 839, 854, 872, 873, 880, 882, 929, 936, 938, 943  
 Брэгг (Bragg J. K.) 463, 575, 576  
 Брэдли (Bradley C. A.) 512, 518  
 Брэдли (Bradley J. C.) 336, 337  
 Брэдли (Bradley R. S.) 309, 913  
 Брэдли (Bradly J. S.) 653, 654  
 Брэнсон (Branson H.) 628, 629  
 Будо (Budo A.) 51, 173, 447, 839, 841, 924  
 Булгозди (Bulgozdy E. L.) 376, 377  
 Булевич (Bulewicz E. M.) 811, 825, 942  
 Буллок (Bullock V. W.) 293, 294  
 Бурчик (Burcik E. J.) 583  
 Бут (Booth H.) 264  
 Бутков К. В. 239, 241—243, 260, 271, 273, 274, 277  
 Буффюи (Bouffioix F.) 313  
 Бучельникова М. С. 160, 179, 194, 263, 288  
 Быховский (Bichowsky F. R.) 160, 180, 230, 231, 247, 265, 306, 307, 339—342, 432, 434, 435, 479, 488, 547—549, 594, 604, 659, 688, 691, 824, 827, 849, 852, 855, 888, 907, 940, 942  
 Бьюкенен (Buchanan A. S.) 487  
 Бьюс (Bues W.) 494, 715  
 Бьюси (Busey R. H.) 929, 943  
 Бьюэлл (Buell C. E.) 338  
 Бьянко (Bianco D. R.) 208, 209  
 Бэйли (Bailey C. R.) 207, 208, 226, 255—257, 321, 376, 465, 494, 640, 642, 672, 716  
 Бэйли (Bailey T. L.) 245, 263, 275, 288  
 Бэрвальд (Bärwald H.) 639, 660  
 Бэрд (Bird R. B.) 995, 1000, 1003, 1004, 1007, 1008, 1018, 1020  
 Бэрдж (Birge R. T.) 43, 54, 158, 252, 447, 470, 955  
 Бэчер (Bacher R. F.) 38  
 Бэчер (Bacher W.) 516  
 Бюттенбендер (Büttenbender G.) 394  
 Бюхлер (Büchler A.) 791, 792, 815, 816  
 Вагнер (Wagner E. L.) 376, 377  
 Вагнер (Wagner G.) 486  
 Вагнер (Wagner J.) 505, 509, 516  
 Ваго (Vago E. E.) 756, 897, 925  
 Вада (Wada T.) 185  
 Вайдья (Vaidya B. K.) 447  
 Вайдья (Vaidya W. M.) 270, 282, 289, 311, 458, 460  
 Валбрук (Waelbroeck F.) 481—483  
 Валь (Wahl M. H.) 217  
 Вальдшмидт (Waldschmidt E.) 1026  
 Валяшко М. Г. 699  
 Ван (Wong C.) 507  
 Ван-Вурис (Van Voorhis S. W.) 190  
 Ван де Ворст (Van de Vorst A.) 460  
 Ван дер Аувера (Van der Auwera A. M.) 611  
 Вандеррин (Vanderryn J.) 716, 717  
 Вандеркой (Vanderkooi W. N.) 531, 533  
 Ван-дер-Мейлин (Van der Meulen H. G. L.) 180  
 Ван дер Хофф (Van der Hoff B. M.) 864

- Ван-Донинк (Van Doninck W.) 1013  
 Ван-Иттербек (Van Itterbeck A.) 1008, 1013, 1020  
 Ванс (Vance J. E.) 301, 302, 861  
 Ван-Флек (Van Vleck J. H.) 50, 616  
 Ван-Хорн (Van Horne B. H.) 297  
 Вапстра (Wapstra A. H.) 953  
 Варнеке (Warneke R.) 673  
 Вартенберг (Wartenberg H.) 247, 305, 487, 488, 549, 550, 552, 592, 593, 659, 682, 691, 694, 776—778, 802, 806, 886, 889, 907, 908, 912, 940, 943  
 Вархафтиг (Wahrahaftig A. L.) 245, 254, 255  
 Варшни (Varshni Y. P.) 44, 54, 158, 668, 927  
 Василевский К. П. 864—866, 872, 898  
 Васмут (Wassmuth E.) 180  
 Вассенар (Wassenar T.) 1013, 1021  
 Ватанабе (Watanabe K.) 170, 200, 396, 485  
 Ваутерс (Wouters H.) 1019  
 Ваутерс (Wouters J.) 508, 533  
 Введенский А. А. 135—137, 155, 336, 420, 421, 425, 427, 429, 522, 529—531  
 Вебер (Weber A.) 169, 495, 516, 541  
 Веземан (Wesemann H.) 656, 657  
 Вейгель (Weigel O.) 684  
 Вейнард (Weinard J.) 638, 639  
 Вейслер (Wessler G. H.) 396  
 Вейц И. В. 73, 714, 760, 775, 816—818, 825, 839, 843, 844, 851, 854, 857, 889, 911, 981  
 Вейшель (Weizel W.) 75, 252  
 Векуа (Wekua K.) 265, 307  
 Веласко (Velasco R.) 862, 863, 883  
 Велти (Wolti D.) 745, 778  
 Венеманс (Veenemans C. F.) 849—853, 856  
 Венигер (Weniger S.) 170, 218  
 Венкатарайуду Т. 979  
 Венкатесваран (Venkateswaran C. S.) 410  
 Венкатесварлу (Venkateswarlu K.) 458, 620, 672, 717, 762  
 Венкатесварлу (Venkateswarlu P.) 251—253, 269, 270, 284, 608, 609, 613, 614, 624  
 Веннер Р. 143, 431, 800, 801  
 Венстра (Veenstra W. A.) 933  
 Вентворс Р. 207, 209, 210, 231  
 Верма (Verma R. D.) 280, 284, 609  
 Вернер (Werner W.) 913  
 Вертеймер (Wertheimer M. R.) 318  
 Веселовский Б. К. 160  
 Веснин Ю. И. 575, 579, 580  
 Веспер (Vesper H. G.) 277  
 Вестин (Vestin R.) 1018, 1019  
 Веттер (Vetter F. A.) 823  
 Ветров (Wetroff G.) 410, 419, 435  
 Вигарц (Wigartz K.) 701, 733  
 Вигнер (Wigner E.) 40, 158  
 Видел (Vidale G.) 865, 866, 872  
 Видемейер (Wiedemeier H.) 655  
 Викке (Wicke E.) 245, 246, 266  
 Виккинг (Wicking H. W.) 889  
 Виктор (Victor A. C.) 933, 934  
 Виктор (Victor E.) 277  
 Виланд (Wieland K.) 168, 656, 760—762, 765, 767, 781, 929, 942  
 Вилков Л. В. 575, 579, 580  
 Вильсон (Wilson E. B.) 57, 94, 120, 121, 176, 221—223, 317, 318, 391, 473, 524, 575, 576, 583, 647, 648, 975—977, 979  
 Вильсон (Wilson M. K.) 173, 317, 327, 328, 338, 367, 368, 372, 376, 389, 415, 426, 427, 502, 506, 600, 716  
 Вильсон (Wilson R. H.) 394  
 Вилья (Villa H.) 771  
 Вильямс (Williams D.) 351  
 Вильямс (Williams D. V. P.) 270, 460  
 Вильямс (Williams G. W.) 397, 1011  
 Вильямс (Williams J. Q.) 507  
 Вильямс (Williams L. T. D.) 434, 435  
 Вильямс (Williams Q.) 416, 417, 504  
 Вильямс (Williams R. L.) 295, 296, 298, 369, 370, 457, 493  
 Вильямс (Williams W. S.) 732  
 Вирл (Wierl R.) 415, 562  
 Виртс (Wirths G.) 776  
 Виссер (Visser A.) 1015  
 Витмер (Witmer E.) 40, 96, 158  
 Виттек (Wittek H.) 564  
 Виттиг (Wittig F. E.) 768  
 Витцель (Witzel G.) 776  
 Воге (Voge H. H.) 616  
 Воланс (Volans P.) 913  
 Волд (Vold R. D.) 527, 529, 531, 535  
 Волз (Voelz F. L.) 500, 501, 509, 512, 517, 536, 537, 542, 671, 680  
 Волкерс (Wolkers G. J.) 1010, 1021  
 Воль (Wohl K.) 234  
 Волькенштейн М. В. 57, 977  
 Вольтц (Woltz P.) 463  
 Вольтц (Woltz P. J. H.) 256, 257, 373, 465, 466, 494, 495, 672  
 Вольф (Wolff F.) 314  
 Вольфсберг (Wolfsberg M.) 612  
 Вон (Vaughan J. D.) 343  
 Вон (Vaughen J. V.) 820, 844  
 Вон (Vaughan W. E.) 582  
 Воробьев А. Ф. 549, 550, 691, 692, 824, 907  
 Ворхис (Voorhis S. W.) 467  
 Воскресенская Н. К. 729, 770, 878  
 Ву (Woo S. C.) 648  
 Ву (Wu T. Y.) 523, 557, 559, 560, 568, 575, 578, 612  
 Вуд (Wood J. M.) 327  
 Вуд (Wood R. E.) 569  
 Вуд (Wood R. W.) 234  
 Вудворт (Woodworth R. C.) 611  
 Вудс (Woods H. K.) 941  
 Вудуорд (Woodward L. A.) 325, 326, 579, 580  
 Вукалович М. П. 379, 381, 384, 390, 604, 986, 1008, 1009  
 Вулдридж (Wooldridge D. E.) 638  
 Вулкок (Woolcock J.) 748  
 Вуллетт (Woollett A. H.) 580  
 Вулли (Woolley H. W.) 46, 83, 96, 136, 184—188, 191—193, 471—473, 1007, 1011  
 Вульф (Wolfe P. N.) 503  
 Вульф (Wulf O. R.) 351  
 Вульхорст (Wullhorst B.) 805  
 Вундерлих (Wunderlich G.) 329, 330  
 Вурм (Wurm K.) 860, 861  
 Вюст (Wüst F.) 768  
 Гавиола (Gaviola E.) 234  
 Гавличек (Havliček J.) 1008  
 Гаврилюк В. М. 853  
 Гайлар (Gailar N. M.) 196, 200, 202—206, 454, 640  
 Галлагер (Gallagher J. J.) 359  
 Галликсон (Gullikson C. W.) 326, 575, 580, 587  
 Галлуп (Gallup G. A.) 610  
 Гальдберг (Guldberg C. M.) 1022  
 Гальченко Г. Л. 737—739, 747—749, 905  
 Ганн (Gunn S. R.) 737—739, 883, 884, 909, 913  
 Гант (Gaunt J.) 326, 372  
 Гарвин (Garwin D.) 213  
 Гарг (Garg S. N.) 447

Гарнер (Garner C. S.) 533  
 Гарретт (Garrett A. B.) 801, 941  
 Гаррис (Harris G. P.) 557, 559, 560  
 Гаррисон (Harrison R. H.) 1017  
 Гартон (Garton W. R. S.) 837  
 Гаспар (Gáspár R.) 825  
 Гастролид (Hustrulid A.) 235  
 Гатри (Guthrie G. B.) 309  
 Гаттов (Gattow G.) 777  
 Гаудсмит (Goudsmith S.) 38  
 Гаффи (Guffy J. C.) 235  
 Гаш (Gush H.) 212  
 Гейдж (Gage D.) 716  
 Гейдон А. Г. (Gaydon A. G.) 158, 171, 179, 234, 235, 245, 247, 253, 254, 265, 266, 270, 276, 282, 289, 290, 315, 339, 340, 353, 355, 358, 362, 364, 394, 397, 430, 431, 435, 456, 460, 481, 617, 627, 631, 633, 658, 660, 687, 690—694, 733, 742, 745, 746, 749, 778, 803, 804, 806, 811, 825, 828, 839, 880, 883, 942  
 Гейлегер (Galegar W. C.) 522, 523, 526, 532, 537, 538  
 Гейлер (Gayler M. L.) 682  
 Гейтер (Geuter P.) 403, 406  
 Гейтс (Gates D. S.) 1026  
 Геллес (Gelles E.) 265, 517, 519, 521—523, 526—543  
 Гельд П. В. 681, 687, 688  
 Гельдерманс (Geldermans M.) 1018  
 Генбо (Guenebaut H.) 364  
 Гендерсон (Henderson J. H. S.) 629, 632, 634  
 Генри (Henri V.) 314  
 Генсвейн (Gänswein P.) 557  
 Генцель (Genzel L.) 323  
 Гепперт-Майер (Goepfert-Mayer M.) 69, 90—92, 138, 222, 229, 333, 945, 987  
 Герасимов Я. И. 781, 805, 881  
 Гервер (Gerver A. G.) 1007  
 Гердинг (Gerding H.) 318, 319, 411—413  
 Герен (Guerin H.) 656  
 Геринг (Garing J. S.) 374, 375  
 Герман (Herman R. C.) 454, 459, 460  
 Герман (Hermann G.) 856  
 Геро (Gerö L.) 360, 362, 445—450, 482, 606, 607, 627  
 Геррон (Herron J. T.) 399, 658  
 Герхард (Gerhard S. L.) 321  
 Герц (Herz W.) 1022  
 Герцберг Г. (Herzberg G.) 32, 39—41, 46, 48, 51, 52, 57, 60, 65, 66, 158, 167—173, 179, 181—187, 194—196, 200, 202, 212, 216, 218, 222, 241, 252, 253, 257, 260, 268, 279, 289, 293—295, 297—299, 301, 302, 311, 313, 314, 316, 321, 323, 326, 330, 340, 351, 353, 355, 357, 358, 360, 361, 363, 364, 367, 369—372, 374, 390, 394, 403—408, 410, 430, 435, 443, 446, 447, 449—451, 453, 454, 456, 459—462, 471, 484, 487, 492, 493, 495—502, 510, 558—560, 568, 595, 598, 606—613, 617, 618, 621, 622, 625, 627, 636, 638—640, 643—645, 648, 660, 663, 665—667, 672, 673, 692, 699—701, 703—706, 717, 733, 741, 746, 749, 753, 754, 756, 758, 764, 778, 789, 790, 806, 810, 813—814, 825, 827, 841, 861, 862, 880, 883, 927, 928, 930, 944, 979  
 Герцберг Л. (Herzberg L.) 169, 170, 369, 370, 390, 403, 404, 406, 410, 454, 471, 500, 639, 660  
 Герцог (Herzog A.) 929  
 Гессер (Gesser H.) 628  
 Ги (Gee G.) 309  
 Ги (Guye P. A.) 1009, 1013  
 Гибиан (Gibian T. G.) 503  
 Гибсон (Gibson G.) 430  
 Гибсон (Gibson G. E.) 283, 290  
 Гиддингс (Giddings L. E.) 465  
 Гиз (Giese C. F.) 753, 774, 803  
 Гийери (Guillery M.) 842  
 Гилки (Gilkey W. K.) 1017  
 Гиллиленд (Gilliland A. A.) 806, 807  
 Гильберт (Gilbert D. A.) 255  
 Гильберт (Gilbert E. C.) 398  
 Гильдебранд (Hildebrand J. H.) 288  
 Гиндин И. А. 797  
 Гирин О. П. 709, 793  
 Гласкокк (Glascock B. L.) 846  
 Глестон С. 211  
 Глетт (Glatt N.) 221, 222  
 Глоклер (Glockler G.) 247, 397, 446, 450, 452, 453, 473, 474, 481, 501, 507, 509, 514, 517—519, 529—531, 533—536, 539, 540, 542, 557, 559, 569, 603, 658, 659  
 Говард (Howard H.) 598  
 Годнев И. Н. 69, 122, 330, 331, 374, 391, 420, 526, 528, 530, 531, 535, 536, 585, 587  
 Гойг (Goig S.) 1013  
 Голанд (Goland D.) 477  
 Голдинг (Golding B. H.) 1011  
 Гольдберг (Goldberg L.) 446, 454  
 Гольдблатт (Goldblatt M.) 295  
 Гольден (Golden S.) 317  
 Гольдман (Goldman J. E.) 820, 905, 906  
 Гольдсмит (Goldsmith M.) 455  
 Гольдфарб (Goldfarb T. D.) 562, 611  
 Гольдфингер (Goldfinger P.) 430, 481—483  
 Гольдштейн (Goldstein H. W.) 740  
 Гольдштейн (Goldstein J. H.) 205, 206, 463, 498, 573—575  
 Гомельский К. З. 769, 770, 798, 800, 876, 877, 879, 935, 936  
 Гонт (Gaunt J.) 338  
 Гопштейн Н. М. 977  
 Гор (Gora E. K.) 174  
 Горак (Horak) 489  
 Гордеев И. В. 805  
 Горди (Gordy W.) 67, 297, 299, 300, 304, 323, 370, 376, 415—417, 501—507, 643, 645  
 Гордон (Gordon A. R.) 84—86, 96, 115, 116, 221—223, 271—273, 302, 303, 334, 467—469, 602, 603, 653, 654, 659, 870, 945, 946  
 Гордон (Gordon J. S.) 334, 389, 477, 526, 527, 624, 764, 765, 874  
 Гордон (Gordon R. D.) 609, 633  
 Гордон (Gordon R. R.) 207, 208, 226  
 Гордон (Gordon S.) 135, 137, 175, 190, 241, 242, 260, 301, 302, 379, 467, 718, 724, 726, 730, 762, 764, 770, 864, 869, 872, 946  
 Горин (Gorin E.) 486  
 Горохов Л. Н. 731, 732, 886, 889, 910  
 Горский (Gorski R. A.) 1004  
 Гофман (Hoffman C. W. W.) 495, 526, 570  
 Гофман (Hoffman F.) 682  
 Гофман (Hoffman J. M.) 204  
 Гофман (Hoffmann C. J.) 410  
 Гофман (Hoffmann G.) 1009  
 Гофф (Goff J. A.) 190, 271, 284, 329, 381, 470, 1008  
 Грабнер (Grabner L.) 897, 898  
 Грал (Grahl E. R.) 1012  
 Гранд (Grand J. A.) 769, 904  
 Грант (Grant N.) 682  
 Грачев Н. С. 907, 911  
 Грегори (Gregory N. W.) 276, 884  
 Грей (Gray B. F.) 610  
 Грей (Gray L.) 277  
 Грей (Gray P.) 233, 395  
 Грень-Бессон (Grenier-Besson M. L.) 369, 370  
 Григер (Grieger P.) 694

- Гризард (Grisard J. W.) 1018  
 Гриллет (Grillet L.) 360  
 Грин (Green B. A.) 358, 359, 598  
 Грин (Green E. F.) 394  
 Грин (Green G. W.) 898  
 Грин (Green J. W.) 380, 468, 763, 869  
 Грин (Green L. G.) 737—739, 883, 884, 909, 913  
 Грин (Greene F. T.) 815  
 Гринвуд (Greenwood H. C.) 940  
 Гринфельд (Grinfeld R.) 813, 814  
 Грисворд (Grisword P. A.) 255  
 Гриффинг (Griffing V.) 699  
 Гриффель (Griffel M.) 900  
 Гриффитс (Griffiths E.) 397, 485, 768, 821  
 Гро (Grau R.) 232, 340  
 Грос (Grose P.) 288  
 Гросс (Gross A. V.) 394  
 Гросс (Gross M. E.) 378, 398  
 Гросс (Gross P.) 343, 779—782, 827  
 Гросс (Grosse A. V.) 293, 294  
 Гросс (Grosse S. T.) 494, 672  
 Грубе (Grube B.) 687  
 Грэди (Grady H. R.) 323  
 Грэтч (Gratch S.) 190, 329, 381, 467, 470, 473, 1006—1008, 1010, 1013, 1019  
 Гуапирон (Goupiiron M.) 504  
 Гуарешчи (Guareschi P.) 1025  
 Гуарниери (Guarnieri A.) 574  
 Губо (Goubeau J.) 494, 673, 715  
 Гуггенгейм Э. А. (Guggenheim E. A.) 69, 582, 583, 1004, 1005, 1012  
 Гуггенхеймер (Guggenheimer K. M.) 55, 365, 864, 867, 897  
 Гуд (Good W. D.) 550  
 Гудект (Goudekert M.) 1007, 1008  
 Гудив (Goodive C. F.) 264, 265, 357  
 Гудлетт (Goodlett V. W.) 754  
 Гуинн (Gwinn W. D.) 326, 378, 464, 511, 725  
 Гуинн (Gwinn W. G.) 121—123, 209, 225—227, 392  
 Гулбрансен (Gulbransen E. A.) 801, 802  
 Гунтц (Guntz A.) 691, 827, 883, 884, 942  
 Гунч (Guntzsch A.) 811, 812, 825  
 Гупиль (Goupil R.) 452  
 Гурвич А. М. 468, 612, 619, 623, 625, 626  
 Гурвич Л. В. 73, 74, 79, 102, 115, 258, 377, 714, 760, 775, 816—818, 825, 839, 843, 844, 851, 854, 857, 889, 911  
 Гутовский (Gutowsky H. S.) 173, 410, 415, 416, 418  
 Гхош (Ghosh P. N.) 406, 407, 410  
 Гхош (Ghosh S. N.) 502, 503  
 Гэдди (Gaddy V. L.) 1015, 1019  
 Гэллоуи (Galloway W. S.) 557—560, 562, 583  
 Гюнтер (Guenther A. H.) 370, 640  
 Гюнтер (Günther P.) 180, 265, 288, 307, 553, 821, 877
- Дагг (Dagg I. R.) 645  
 Дайгдейл (Dugdale J. S.) 209, 226, 905  
 Дай (Dye J. L.) 943  
 Дайблер (Dibeler V. H.) 247, 309, 344, 397, 399, 545, 551, 632, 658  
 Дайн (Dyne P. J.) 315  
 Дам (Dam C. E.) 463  
 Дамкёлер (Damköhler G.) 233, 234  
 Данем (Dunham J. L.) 53, 56, 187  
 Даниэлс (Daniels F.) 396, 431, 432  
 Данн (Dunne T. G.) 783  
 Данти (Danti A.) 318, 368  
 Данц (Danz H.) 728, 730, 798  
 Дарлинг (Darling B. T.) 200, 205, 225  
 Дарнелл (Darnell A. J.) 395
- Датта (Datta A. C.) 410, 667  
 Датта (Datta S.) 789, 813  
 Даулинг (Dowling J. M.) 511, 513, 521, 530, 535, 536, 543, 561, 562  
 Дауни (Downie A. R.) 216, 366, 663, 668, 676  
 Даунс (Downs J.) 419  
 Даус (Dows D. A.) 710  
 Дауси (Dawsey L. H.) 234  
 Даусон (Dawson D. H.) 212, 228  
 Даусон (Dawson J.) 1021  
 Дафи Ж. (Dufay J.) 212  
 Дафи М. (Dufay M.) 212  
 Дафф (Duff R. E.) 394  
 Даффи (Duffie J. A. H.) 1019  
 Даш (Daasch L. W.) 413, 417  
 Дворкин (Dworkin A. S.) 730, 738, 739, 879, 905, 906  
 Дворянин (Dworjanyn L. O.) 476  
 Дебай (Debye P. P.) 138, 139  
 Де-Бур (De-Boer J.) 1000  
 Девид (David H. G.) 309  
 Де-Волт (De Vault D.) 715  
 Де-Врис (De Vries T.) 531, 533, 943  
 Де-Графф (De Graaff W. N.) 1013, 1020  
 Дежарден (Dejardin G.) 212, 214  
 Дезиран (Désirant M.) 313  
 Дейвидсон (Davidson D. W.) 462  
 Дейвидсон (Davidson F. G.) 549—552, 592, 593  
 Дейвидсон (Davidson N. R.) 553, 618  
 Дейвис (Davis A.) 514, 539  
 Дейвис (Davis C. O.) 83, 191, 381, 470  
 Дейвис (Davis P. W.) 415  
 Дейвис (Davis S. G.) 687  
 Дейли (Dailey B. P.) 317, 499  
 Дейнтон (Dainton F. S.) 340, 488  
 Дейч (Deutsch J. L.) 690  
 Деккер (Decker C. E.) 513, 526, 531, 532, 538  
 Деккер (Decker H. C. J.) 411—413  
 Делби (Dalby F. W.) 197, 354, 373  
 Дельволль (Delwaulle M. L.) 416, 427, 505, 507—509, 514, 515, 518, 519, 521, 673  
 Дельфосс (Delfosse J. M.) 557  
 Де-Мария (De-Maria G.) 483—485, 668, 674, 675, 686, 694, 695, 759, 774, 776, 777  
 Деминг (Deming L. S.) 412  
 Деминг (Deming W. E.) 1007, 1010, 1013  
 Деннисон (Dennison D. M.) 173, 200, 203—205, 225, 297, 321, 374, 453, 473, 492, 498, 499, 612, 640  
 Денуайе (Desnoyers J. E.) 480  
 Де-Ньюи (De Neui R. J.) 494  
 Дербишир (Darbyshire O.) 268, 283  
 Де-Сорбо (De Sorbo W.) 477—480  
 Дешиус Дж. (Decius J. C.) 57, 977  
 Деэжи (Dečzi G.) 362, 841  
 Деэжи (Deézi J.) 360, 396  
 Дё Дык Ман 938  
 Дёринг (Döring W.) 381  
 Джасидж (Jaseja T. S.) 284  
 Джевонс (Jevons W.) 39, 636, 638, 667, 704, 789, 813  
 Джейкобс (Jacobs C. J.) 478  
 Джейкобс (Jacobs R. V.) 402  
 Джеймс (James A. Y.) 564  
 Джеймс (James H. M.) 977  
 Джеймс (James J. A.) 842  
 Джеймс (James L.) 857  
 Джексон (Jackson C. V.) 665, 666  
 Джексон (Jackson R. H.) 257, 263  
 Джелепов Б. С. 952  
 Дженкин (Jenkin C. F.) 1013  
 Дженкинс (Jenkins A. S.) 1007  
 Дженкинс (Jenkins D. R.) 577, 578

- Дженкинс (Jenkins F. A.) 358, 359, 384, 395, 403, 482, 484, 638, 639, 658, 667, 701, 789, 790, 813, 814, 860—862
- Дженкинс (Jenkins G. L.) 503, 504
- Дженкинс (Jenkins H. G.) 670
- Джепесен (Jeppesen C. R.) 184—188
- Джерри (Gerry H. T.) 1008
- Джессуп (Jessup R. S.) 305, 481, 486, 550, 1012
- Джетс (Yates K. P.) 496, 497
- Джиллиам (Gilliam O. R.) 415
- Джиллес (Gilles P. W.) 73, 246, 329, 482, 484, 843, 900, 945
- Джиллеспи (Gillespie L.) 288
- Джиллетт (Gillette R. H.) 358, 359
- Джилльберт (Gilbert R. L.) 521, 543
- Джилльмер (Gilmer R. M.) 73, 329, 843, 900, 945
- Джиннингс (Ginnings D. C.) 231, 769, 797, 798, 943
- Джиок (Giauque W. F.) 79, 82, 83, 88, 191, 221—223, 260, 285, 288, 302—304, 334, 381, 389, 396, 397, 417, 428, 429, 466, 470, 473, 476, 477, 652—654, 768, 821, 929, 935, 943
- Джойнер (Joyner P.) 569
- Джон (John G. S.) 493, 494
- Джонс (Jones A. V.) 212, 320, 321, 341
- Джонс (Jones E. A.) 241, 255, 261, 325, 326, 373, 388, 463, 465, 466, 477, 672, 673
- Джонс (Jones G. O.) 878
- Джонс (Jones J.) 875
- Джонс (Jones L. H.) 219, 295, 298, 300, 524
- Джонс (Jones M. E.) 174
- Джонс (Jones T. S.) 934
- Джонс (Jones W. J.) 646, 647
- Джонс (Jones W. M.) 188, 193, 466, 476
- Джонс (Johns J. W. C.) 247, 293—295, 305, 315, 316, 341, 614, 666, 667, 670, 691, 707, 723, 756, 757, 778
- Джонс (Johns J. W. G.) 927
- Джонсон (Johnson C. M.) 359, 643
- Джонсон (Johnson F. A.) 399
- Джонсон (Johnson R. C.) 314, 670, 813
- Джонсон (Johnson R. E.) 419
- Джонсон (Johnson R. G.) 773
- Джонсон (Johnson W. H.) 738, 739, 744, 747, 806, 807
- Джонстон (Johnston H. L.) 79, 83, 176, 191, 193, 200, 212, 221, 222, 228, 231, 330, 381, 383, 384, 470, 483, 650, 709, 728, 729, 769, 776, 802, 876, 877, 884, 933, 937—939, 1007, 1009, 1011, 1019
- Джонстон (Johnston H. S.) 400
- Джусты (Giusti G. P.) 1010
- Дзунг (Dzung L. S.) 1016
- Дивер (Dever D. F.) 740
- Дивер (Dever J. L.) 878, 935
- Дике (Dieke G. H.) 167, 212—214, 447, 463
- Дикки (Dickey F. P.) 204, 212
- Диккинсон (Dickinson H. C.) 277
- Диккинсон (Dickinson R. G.) 557
- Диксон (Dixon A. L.) 940
- Диксон (Dixon R. N.) 364, 638
- Дилли (Dilley J. R.) 1013
- Диллон (Dillon R. T.) 557
- Дин (Dean L. B.) 209
- Дин (Din F.) 136, 392, 1013, 1014, 1018, 1019, 1021
- Дингледы (Dingley D. P.) 483
- Динглингер (Dinglinger G.) 1013, 1015
- Ди-Паоло (Di Paolo F. S.) 1007
- Дирдорф (Deardorff D. E.) 934
- Дистефано (Distefano V. N.) 420—427, 431, 651
- Додд (Dodd R. E.) 325, 326, 647
- Додж (Dodge B. F.) 487
- Додсворт (Dodsworth P. G.) 757
- Доманж (Domange L.) 827, 942
- Доноуэ (Donohue J. J.) 729
- Донт (Daunt J. G.) 935
- Д'Ор (D'Or L.) 1011
- Дорман (Dorman F. H.) 487
- Дорэ (Dauré P.) 557, 560
- Доти (Doty P. M.) 275
- Доуслин (Doulin D. R.) 1017
- Дофинэ (Dauphinée T. M.) 903, 905, 906
- Дошер (Doescher R. N.) 246, 533
- Дрессель (Dressel J.) 742, 744
- Дресслер (Dressler K.) 372, 405—407, 409, 410, 430
- Дроварт (Drowart J.) 430, 483—485, 668, 674, 675, 685—687, 694—696, 733, 759, 774—777
- Дрозин Н. Н. 143, 800, 801
- Друммонд (Drummond G.) 366
- Друммонд (Drummond L.) 850, 853
- Дуайр (Dwyer R. J.) 234
- Дуант (Duant G.) 489
- Дубов С. С. 600
- Дуглас (Douglas A. E.) 353—356, 369, 370, 394, 405, 449, 451, 453, 481, 482, 610, 638, 639, 641, 643—645, 653, 657, 663, 666, 676, 687, 690, 699, 700, 703, 705, 706, 733, 749
- Дуглас (Douglas P. E.) 848
- Дуглас (Douglas T. B.) 146, 147, 769, 797, 798, 878, 933—935, 943
- Дукельский В. М. 194
- Дурга (Durga K. K.) 407, 431
- Дусманис (Dousmanis G. C.) 214, 216
- Дуус (Duus H. C.) 550, 592
- Духард (Doehaerd T.) 482, 483
- Дьюи (Dewey P. H.) 486
- Дьюинг (Dewing E. W.) 339, 340
- Дьюинц (Dunitz J. D.) 256, 257
- Дьюри (Durie R. A.) 185, 186, 254, 264, 265, 270, 276, 282, 289, 606
- Дю-Мон (Du Mond J. W. M.) 23, 954, 955
- Дюрер (Durrer R.) 768
- Дюффэ (Duffieux M.) 360
- Дюшен (Duchesne J.) 313, 460, 563, 614, 620
- Евсеев А. М. 781, 805, 827, 881, 882, 886, 888
- Егер (Jaeger F. M.) 933
- Еллинек (Jellinek K.) 277, 942
- Ельяшевич М. А. 32, 57, 197, 662, 975—977, 979, 981
- Ерлсетер (Järlsäter N.) 283, 290
- Еропкин Д. И. 197
- Есин О. А. 688
- Жак (Jacques J. K.) 297
- Жакеро (Jaquerod A.) 1009
- Жанен (Janin J.) 212, 214, 351, 354, 355
- Животовский А. Г. 221
- Жигач А. Ф. 699
- Жигер (Giguère P. A.) 204, 207—212, 226, 227, 232, 377
- Жиран (Giran H.) 432
- Жуковский (Zukowsky G. J.) 884
- Заалишвили Ш. Д. 1014, 1015, 1019
- Задумкин С. Н. 1026
- Зайкин И. Д. 881, 884
- Зайцева С. А. 855
- Залесинский (Zalesinskii E.) 821
- Замуолт (Zumwalt Z. R.) 207, 325
- Засорин Е. З. 414, 760
- Захариасен (Zachariasen W. H.) 713
- Зволинский В. 609
- Зеeman (Zeeman P. B.) 366, 754, 755, 778
- Зейдель (Seidel G.) 681

- Зейферт (Seifert R. G.) 802  
 Зеленберг (Zeelenberg A. P.) 270  
 Зеликов (Zelikoff M.) 200  
 Зельдович Я. Б. 394  
 Зельтц (Seltz H.) 777  
 Зенков И. Д. 591, 592  
 Зенфтлебен (Senftleben H.) 233, 234  
 Зиберт (Siebert H.) 419  
 Зике (Siecke W.) 656, 657  
 Зинке (Sinke G. C.) 136, 137, 148, 242, 243, 259, 330, 420, 421, 425, 469, 474, 590, 675, 683, 718, 762, 793, 798, 816, 820, 821, 845—847, 870, 880, 900, 903—907, 914, 929, 934, 935  
 Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) 32, 69, 945  
 Зубарев В. Н. 1008  
 Зулинский (Zulinskii R.) 821  
 Зухтелен (Suchtelen J. van) 617  
 Зырянова Л. Н. 952  
 Зьомек (Ziomek J. S.) 417, 427—429, 568
- И**  
 Иберс (Ibers J. A.) 241, 494  
 Ивата (Iwata M.) 485  
 Иган (Egan C. J.) 473, 530, 583  
 Ий-Хенг (Jih-Heng H.) 1009  
 Икеноуэ (Ikenoue K.) 311  
 Или (Eley D. D.) 783  
 Иммке (Immke H.) 684  
 Инатоми (Inatomi T. H.) 900  
 Ингем (Ingham M. F.) 213  
 Инголд (Ingold C. K.) 598, 940  
 Инголд (Ingold K. U.) 629  
 Инграм (Inghram M. G.) 483—485, 668, 674—676, 681, 686, 689, 690, 694, 695, 708, 723, 733—735, 753, 759, 764, 766, 773, 774, 776, 777, 824, 853, 856, 857, 938—940  
 Инкан (d'Incan J.) 354, 355  
 Инн (Inn E. C. J.) 180  
 Иннес (Innes K. K.) 204, 465, 522, 523, 526, 532, 537, 538, 598, 645, 754  
 Инскип (Incskeep R. G.) 561  
 Интема (Yntema J. L.) 1019  
 Инудзука (Inuzuka H.) 689  
 Ионов Н. И. 244, 263, 264, 275, 288  
 Иофа Б. З. 943  
 Исакова Е. П. 941, 942  
 Иссеров (Isserow S.) 398  
 Истер (Eyster E. H.) 358, 359, 583, 666, 690  
 Истман (Eastman E. D.) 309, 339, 820, 846  
 Игисима (Ichishima G.) 377  
 Ито (Itoh T.) 616  
 Итон (Eaton D. R.) 598  
 Ицкевич Е. С. 142, 906  
 Ицковский (Iczkowski R. P.) 246  
 Ишак (Ishaq M.) 215, 216, 408  
 Ишикава (Ischikawa F.) 941
- Й**  
 Йёргенсен (Jorgensen T. J.) 862, 863  
 Йортнер (Jortner J.) 245  
 Йост (Yost D. M.) 277, 290, 291, 319, 335, 343, 415, 419—421, 425—430, 435, 494, 525, 527, 533, 570, 583, 672, 673, 715, 717  
 Йоханссон (Johansson W.) 283
- К**  
 Кабанн (Sabannes J.) 212, 569  
 Каблуков И. А. 548  
 Кавана (Kavanagh G. M.) 222, 319, 334, 335, 537  
 Каганович Ю. Я. 912  
 Казарновский Я. С. 1012  
 Кайвелсон (Kivelson D.) 318, 575, 576, 647  
 Кайзер (Kaysner H.) 638
- Кайлин (Kailn A.) 180  
 Калверт (Calvert J. G.) 486  
 Каллендер (Callendar G. S.) 1008  
 Калломон (Callomon H. J.) 298, 642  
 Камерон (Cameron W. H. B.) 314  
 Камки (Camky P.) 1019  
 Камминг (Cumming C.) 374, 493, 494  
 Кампман (Kampmann F. W.) 494, 715  
 Кан Л. С. 769  
 Канарская Е. Н. 746  
 Кангро (Kangro W.) 889  
 Кандель (Kandel R. J.) 395  
 Кандыба В. В. 729, 769, 799, 800, 876, 877  
 Кане А. А. 324  
 Каннегитер (Cannegieter D.) 275  
 Каннингем (Cunningham C. W.) 1018  
 Кантор П. Б. 681, 682, 684, 729, 769, 770, 797—800, 876, 877  
 Каньковский Р. Т. 342  
 Каплан (Kaplan J.) 358, 359, 396  
 Каплан (Kaplan L. D.) 173  
 Каплан (Kaplan L. H.) 570  
 Капрон (Capron P.) 514  
 Капур (Kapoor R. M.) 1009  
 Капустинский А. Ф. 160, 342, 433, 737, 738, 885  
 Карапетьянц М. Х. 31, 143, 159, 433, 780, 800, 801, 805, 936, 1012  
 Каретников Г. А. 904  
 Карим (Karim M.) 670  
 Карле (Karle I. L.) 563—565, 567, 584,  
 Карле (Karle J.) 563—565, 567, 584  
 Карлтон-Саттон (Carlton-Sutton T.) 397  
 Карман (Karman T.) 138  
 Карплюс (Karplus M.) 618  
 Карролл (Carroll P. K.) 351, 352, 356, 382, 639, 657, 658  
 Карсон А. (Carson A.) 545, 546  
 Карсон Е. (Carson E.) 545, 546  
 Картер (Carter W.) 546  
 Касадо (Casado F. L.) 1014, 1017  
 Касали (Casali L.) 307  
 Каскан (Kaskan W. E.) 706, 707, 734  
 Кассель (Kassel L. S.) 69, 83, 84, 88, 89, 115, 118, 329—332, 390, 473, 582, 603, 604  
 Касси (Cassie A. B. D.) 255—257, 604, 642, 717  
 Катаев Д. И. 702  
 Каталано (Catalano E.) 465, 466  
 Катаяма (Katayama M.) 310  
 Кауан (Cowan M. J.) 297, 299, 300, 304, 473  
 Кауан (Cowan R. D.) 192, 221, 222, 381, 384, 468, 470, 479  
 Каули (Cowley J. M.) 713  
 Каунт (Caunt A. D.) 245, 897, 898, 912, 914  
 Кауфман (Kaufman R.) 717  
 Каховец (Kahovec L.) 505  
 Кац (Katz S.) 357  
 Кац (Katz T. J.) 271, 329, 420, 793, 816, 843, 900, 929  
 Кашнон (Cashion J. K.) 211, 373, 399  
 Квалнес (Kvalnes H. M.) 1015  
 Кватрам (Quatram F.) 742, 744  
 Квливидзе В. А. 74  
 Кейвуд (Cawood W.) 1010, 1011, 1013, 1015  
 Кейди (Cady G. H.) 265  
 Кейерон (Cueilleron M. G.) 728  
 Кейлор (Kaylor H. M.) 293, 295  
 Кейперс (Kuipers G. A.) 293, 294  
 Кейси (Casey E. J.) 628  
 Келлер (Keller F. L.) 299, 367, 596, 597  
 Келли (Kelley K. K.) 135, 137, 140, 142, 144—148,

- 160, 260, 273—275, 284, 285, 287, 302—304, 329, 330, 332, 334, 338, 389, 390, 420—423, 425—428, 431, 434, 469, 470, 473, 476, 479, 480, 525, 527, 604, 650—654, 683, 684, 689, 722, 728—730, 748, 768—771, 784, 797, 798, 817, 820—822, 844, 845, 849, 850, 852, 871, 877—879, 902, 904—906, 910, 913, 929—931, 934, 935
- Кемп (Kemp J. D.) 225, 389, 397, 530, 583, 652  
Кемпбелл (Campbell C. S.) 779, 781, 782  
Кендалл (Kendall B. J.) 1013  
Кеннеди (Kennedy G. C.) 1008, 1013, 1014  
Кент (Kent P. J. C.) 779, 781, 782  
Керби-Смит (Kirby-Smith J. S.) 672  
Керимов А. М. 1008  
Керкбрайд (Kirkbride F. W.) 549—552, 590, 592—594  
Керквуд (Kirkwood J. G.) 113, 335  
Керкпатрик (Kirkpatrick D. E.) 293, 294  
Керл (Kurl R. F.) 464  
Керн (Kern D.) 481  
Керр (Kerr E. C.) 728, 729, 769, 877, 1020  
Керри (Curry J.) 167—169, 171, 406, 410  
Кертис (Curtis W. E.) 283  
Кертисс (Curtiss C. F.) 995, 1000, 1003, 1004, 1009—1011, 1016  
Кесом (Keesom W. H.) 1013, 1020  
Кетчен (Ketchen E. E.) 909, 913  
Кёрнер (Koerner W. E.) 396, 431, 432  
Килди (Kilday M. V.) 742  
Килпатрик (Kilpatrick J. E.) 582, 583, 602  
Кимбалл (Kimball G. E.) 178, 244  
Кимберли (Kimberley H. M.) 430  
Кинан (Keenan J. H.) 1008, 1009  
Кинг (King A. S.) 841  
Кинг (King E. G.) 684, 688, 694, 770, 771, 904, 933—936  
Кинг (King G. J.) 141  
Кинг (King G. W.) 321, 322, 336, 598, 609, 633  
Кинг (King R. L.) 371  
Кинг (King W. T.) 498  
Кинси (Kinsey P. A.) 567, 568  
Киреев В. А. 31, 143, 800, 801  
Кириллин В. А. 770, 1008, 1009  
Кириллов П. А. 907, 911  
Кис (Keyes F. G.) 223, 1007—1010, 1012, 1014, 1015, 1018  
Кис (Keyes R. T.) 766  
Кисель А. Н. 681, 682, 797, 798  
Кислюк (Kisliuk P.) 415  
Кисом (Keesom P. H.) 488, 681, 906  
Кисс (Kiess N. H.) 452, 453, 606, 607, 627  
Киссин (Kissin G. H.) 619  
Кистяковский (Kistiakowsky G. B.) 353, 394, 463, 589, 604, 628—630  
Китагава (Kitagawa T.) 251, 252  
Китли (Keetly M. C.) 368  
Кихара (Kihara T.) 993  
Кияма (Kiyama R.) 563  
Кларк (Clark H. M.) 713  
Кларк (Clarke E. M.) 179, 395  
Классен (Claassen A.) 849—853, 856  
Классен (Claassen H. N.) 197—199, 494, 495, 501, 502, 505, 507, 512, 513, 527, 538, 563, 566, 567, 570  
Клауссен (Claussen W. H.) 343  
Клегг (Clagg J. W.) 800, 805  
Клейн (Klein J. A.) 645  
Клейн (Klein R.) 178, 486, 487  
Клейтон (Clayton J. O.) 381, 396, 470  
Клейтор (Claitor L. C.) 1010  
Клеман (Kleman B.) 641, 673, 674  
Клеменс (Klemenc A.) 486  
Клемент (Klement M. J. Y.) 399  
Клементи (Clementi E.) 442, 444, 452, 453, 468, 469, 474, 483, 485  
Клемм (Klemm W.) 690  
Клемперер (Klemperer W. A.) 760, 761, 791, 792, 815, 816, 862, 863, 866, 867, 873, 883, 898, 899, 902  
Кливленд (Cleveland E. F.) 178  
Кливленд (Cleveland F. F.) 391, 425, 500, 501, 503, 504, 506—509, 512—514, 516, 521, 526, 527, 531—534, 536, 539, 541—543, 568, 680  
Клинкотт (Klinkott G.) 247  
Клочковский Ю. В. 567—569  
Клуар (Clouard M.) 318  
Клузиус (Clusius K.) 525, 610, 820, 844, 878, 905, 906  
Кнакке (Knacke O.) 941, 942  
Кноп (Knop O.) 232  
Коана (Koana Z.) 212, 234  
Коб Д. (Kobe D. H.) 523  
Коб К. (Kobe K. A.) 119, 120, 390, 392, 475, 476, 523, 527, 531, 535, 1009, 1016, 1017, 1022  
Коберн (Coburn T. J.) 597  
Кобленц (Coblenz W. W.) 557, 559  
Ковач (Kovács I.) 173, 839, 841  
Ковей (Kowai K.) 328  
Кодлинг (Codling K.) 837  
Коёр (Coheur F. P.) 754  
Койл (Coyle C. F.) 400  
Кокран (Cochran C. N.) 765, 767, 781, 782  
Кокс (Cox J. F.) 504  
Кокушкин В. В. 208, 210  
Кол (Cole A. R. H.) 566, 567, 572—575.  
Кол (Cole L. G.) 241, 242, 261, 274, 286, 287, 301, 398  
Кол (Cole S. S.) 739, 741  
Кол (Cole T.) 618  
Колдуэлл (Coldwell W. C.) 773  
Колесов В. П. 544, 591, 592, 691, 692, 780, 805, 881, 884—886  
Коллинс (Collins R.) 393  
Колман (Coleman E. H.) 270, 282, 289  
Колман (Coleman F. F.) 823  
Колс (Coles D. K.) 505, 506  
Кольрауш К. (Kohlrusch K. W. F.) 498—500, 502, 503, 519, 568, 575, 578, 620, 673  
Кольский (Kolsky H. G.) 73, 175, 190, 241, 271, 329, 379, 420, 467, 675, 718, 762, 793, 816, 843, 869, 900, 929, 945  
Комацу (Komatsu K.) 478  
Компанион (Companion A. L.) 398  
Кондратьев В. Н. 32, 39, 160, 197, 234, 320, 638  
Конн (Conn G. K. T.) 557—560, 583  
Конн (Conn J.) 604  
Конвей (Conway J. B.) 394  
Коншак (Konshak M.) 685, 689, 694  
Коптев 711  
Корбер (Korber F.) 683  
Кордес (Cordes H.) 271, 320  
Кореф (Koref) 288  
Коркоран (Corcoran W. H.) 1015  
Корлисс (Corliss C. H.) 787  
Корнер (Corner J.) 1007, 1010, 1013—1015, 1020, 1021  
Корнилов А. Н. 737—739, 748, 749  
Корнфелд (Kornfeld G.) 340  
Коропов В. В. 102, 135, 137, 233, 234, 669  
Корручини (Corruccini R. J.) 398  
Коряжкин В. А. 864—867, 898  
Косгров (Cosgrove L. A.) 802  
Костейн (Costain C. C.) 575  
Костер (Coster D.) 353, 355, 449, 450  
Костковский (Kostkowski H. J.) 213

- Кострюков В. Н. 142, 525, 770, 877, 878, 906, 935, 943  
 Котани (Kotani M.) 616  
 Котов Ю. И. 456  
 Котс (Coats F. H.) 630  
 Коттон (Cotton F. T.) 397, 485  
 Коттрелл Г. 155, 157, 158, 160, 394, 481, 628, 629, 658  
 Коттрелл (Cottrell T. L.) 1004  
 Коффер (Coffer L. W.) 820  
 Коффман (Koffman L.) 283, 290  
 Кох (Koch W.) 1008  
 Коцкаш (Koczkás E.) 841  
 Кочнев М. И. 687  
 Коэн (Cohen A.) 876, 877, 954, 955  
 Коэн (Cohen E. R.) 23  
 Крабл (Craible G. F.) 317, 318  
 Кравцов В. А. 952  
 Крагс (Craggs J. D.) 395, 634  
 Крамер (Kramer W. R.) 275  
 Крамерс (Kramers H. A.) 50, 311  
 Краснов К. С. 864, 898  
 Красовицкая Р. М. 684, 729, 769, 797—800  
 Кратцерт (Kratzert J.) 684  
 Краус (Kraus F.) 213  
 Краусс (Krauss F.) 144  
 Крауфорд (Crauford J. A.) 874  
 Крауфорд (Crawford B.) 498  
 Крауфорд (Crawford B. L.) 271, 323, 557, 559—561, 563  
 Крауфорд (Crawford D. B.) 1010  
 Крауфорд (Crawford D. V.) 810, 811  
 Крауфорд (Crawford F. H.) 353, 636—638, 862, 863  
 Крауфорд (Crawford M. F.) 498, 510  
 Крачек (Kraček F. C.) 683, 729  
 Крег (Cragoe C. S.) 955, 956, 1020  
 Крейг (Craig R. S.) 820, 905  
 Крейн (Crein G. D.) 648  
 Крейтчман (Kraitchman J.) 499, 575, 577  
 Крейш (Kreusch E.) 568  
 Крестовников А. Н. 904  
 Кретъен (Chretien M.) 702—704, 721, 745  
 Крёгер (Kröger C.) 784, 802, 939  
 Крёпелин (Kroepelin H.) 467, 468, 582, 583, 603, 624—626  
 Крир (Krier C. A.) 820, 905  
 Кристенсен (Christensen A. U.) 771  
 Кристенсен (Christensen D.) 572, 573  
 Кристенсен (Christensen M. T.) 370, 598  
 Кристеску (Cristescu S.) 797  
 Кристи (Christy A.) 330, 665, 925  
 Кристиан (Christian R. H.) 394  
 Кристофф (Kristoff J. J.) 513  
 Кришнамачари (Krishnamachari S. L.) 476  
 Кришнамурти (Krishnamurti P.) 419  
 Кроммелин (Crommelin C. A.) 1014, 1020  
 Кросс (Cross P. C.) 57, 204, 208, 209, 321—323, 330, 334, 336, 643, 651, 652  
 Кроссуайт (Crosswhite H. M.) 212—214  
 Ксавицкий (Csavizky P.) 825  
 Ку (Ku Z. W.) 255, 256  
 Кубашевский (Kubaschewski O.) 138, 143, 144, 146, 148, 154, 155, 157, 160, 479, 480, 731, 768, 771, 801, 820, 821, 823, 844, 846—848, 934, 936  
 Кубиччотти (Cubicciotti D. D.) 245, 263, 275, 887  
 Кuebбер (Kuebler N. A.) 617  
 Кузяков Ю. Я. 607—609, 631, 633, 701, 702  
 Куилл (Quill L. L.) 135  
 Кук (Cook D.) 1014  
 Кук (Cook M. A.) 759, 766  
 Кукина В. С. 567—569  
 Кулидж (Coolidge A. S.) 977  
 Кулик А. Е. 853  
 Кун (Coon J. B.) 255—257  
 Кун (Kuhn H.) 251, 252, 264, 289  
 Кунц (Koontz P. L.) 350, 351, 356  
 Кунц (Kunz H.) 802, 939  
 Куоррингтон (Quarrington J. E.) 903  
 Купер (Cooper D.) 1010, 1013  
 Куприянов (Kuprianoff J.) 1014  
 Куратани (Kuratani K.) 462  
 Куртуа (Courtoy Ch. P.) 454—456, 472  
 Кутцу (Kuchitsu K.) 494  
 Кухлин (Coughlin J. P.) 160, 684, 688, 689, 694, 783, 908, 933, 934  
 Куцина Л. М. 729, 800  
 Кучерек (Kucirek J.) 873  
 Куш (Kusch P.) 886, 888, 908—913  
 Куюзелис (Kujumzelis T. G.) 256  
 Кханна (Khanna B. N.) 252, 253  
 Лаасс (Laass F.) 266, 305  
 Лав (Love G. R.) 498, 510  
 Лагергрэн (Lagergren C. R.) 179  
 Лагерквист (Lagerqvist A.) 357, 358, 360, 361, 637, 638, 654, 665, 701, 733, 753—755, 774, 787, 788, 803, 810, 811, 824, 825, 839—842, 850, 851, 854, 857, 924  
 Лайд (Lide D. R.) 328, 510, 575, 576  
 Лайон (Lyon D. H.) 513  
 Лакшми (Lakshmi K.) 370  
 Лал (Lal L.) 168, 172, 173  
 Лам (Lamb M. A.) 514, 518  
 Ламберт (Lambert J. A.) 1005, 1010, 1019  
 Ламберт (Lambert J. D.) 993, 1012, 1016—1018  
 Ламмерен (Lammeren J. A.) 1020  
 Ланг (Lang J. I.) 877  
 Ланге (Lange F.) 288  
 Лангер (Langer A.) 628, 629  
 Лангер (Langer F.) 532, 535, 537  
 Лансет (Langseth A.) 417, 495, 496, 640, 648, 649  
 Ландау Л. 69  
 Ландер (Lander J. J.) 845—847  
 Ландольт-Бернштейн (Landolt-Börnstein) 160, 620  
 Ландсберг Г. С. 713  
 Ландсверк (Landsverk O. G.) 443  
 Ланкастер (Lancaster J. E.) 561  
 Лаптон (Lupton J. M.) 1013  
 Лапушкин С. А. 906  
 Ласло (Laszlo H.) 667  
 Лассетт (Lassette E. N.) 209, 494, 672, 715, 717  
 Латимер (Latimer W. M.) 143, 800, 801  
 Лаубенгейер (Laubengayer A. W.) 737—739, 746  
 Лауверс (Lauwerse P.) 1021  
 Лаури (Lowry H. H.) 1013  
 Лафт (Luft N. W.) 209, 263, 309, 310, 378, 545, 547, 548, 645—647, 654  
 Лачер (Lacher J. R.) 306, 307, 545, 565, 570, 571, 579—581, 589, 591, 717, 748  
 Ле-Бланк (Le Blanc F.) 352  
 Ле-Бланк (Le Blanc O. H.) 464  
 Ле-Буше (Le Boucher L.) 781, 827  
 Левелт (Levelt J.) 1020  
 Леви (Levi D. L.) 779—782, 827  
 Леви (Levi H.) 897—899, 902, 910, 914  
 Леви (Levy H. A.) 504, 511, 717  
 Левин (Levin A. A.) 557—559, 562, 595  
 Левин (Levin G. W.) 376  
 Леги (Legay F.) 282, 409  
 Ле-Гофф (Le-Goff P.) 634, 655  
 Лежён (Lejeune J. M.) 841

- Лейгман (Lagemann R.) 454  
 Лейгман (Lagemann R. T.) 325, 326, 446, 500, 501  
 Лейдлер (Laidler K. J.) 211, 628  
 Лейси (Lacey W. N.) 654, 656, 657, 1010, 1015  
 Лейтгебель (Leitgebhel W.) 823, 940  
 Лейтон (Layton W.) 23  
 Лейфсон (Leifson S. W.) 200  
 Леккок (Lecocq A.) 1011, 1020  
 Леконт (Lecompte J.) 319, 569  
 Лемперг (Lempert J.) 855  
 Леннард-Джонс (Lennard-Jones G. E.) 616  
 Лернер-Штейнберг (Lerner-Steinberg) 487  
 Ле Рой (Le Roy D. J.) 630  
 Ле-Февр Д. (Le-Fèvre J. C.) 457  
 Ле-Февр С. (Le-Fèvre C. G.) 457  
 Лехнер (Lechner F.) 615  
 Лёринчи (Lörinczi K.) 447  
 Ли (Lee J.) 253  
 Либби (Libby W. F.) 188, 193, 205, 221, 222, 225  
 Либерман (Lieberman L. N.) 641  
 Либхавский (Liebhafsky H. A.) 849, 856  
 Ливингстон (Livingston R. L.) 417, 457, 495, 513, 526, 564, 565, 570  
 Лидбетер (Leadbetter A. L.) 681  
 Лидер (Leader G. R.) 501, 507, 509, 517—519  
 Лин (Lien W. H.) 821  
 Лин (Lin G. D.) 354  
 Линд (Lind E.) 842  
 Линдемман (Lindeman F.) 138, 139, 288  
 Линдемман (Lindeman L. P.) 235, 716  
 Линдхолм (Lindholm E.) 296  
 Линевский (Linevsky M. J.) 866  
 Линн (Lynn R. E.) 1022  
 Линнетт (Linnett J. W.) 302, 616  
 Липпинкотт (Lippincott E. R.) 158, 633, 687  
 Липском (Lipscomb R. D.) 579, 647  
 Липском (Lipscomb W. N.) 393  
 Лир (Liehr A. D.) 415, 416, 418  
 Лисица М. П. 495, 503  
 Литл (Little R.) 647  
 Литман (Littman T. M.) 1020  
 Лифер (Leifer E.) 423  
 Лифшиц Е. 69  
 Лифшиц И. М. 138, 140  
 Лич (Leach S.) 214, 219, 315, 316, 364  
 Ловелл (Lovell R. I.) 476, 477  
 Лонг (Long D. A.) 457, 527  
 Лонг (Long E. A.) 193, 225  
 Лонг (Long E. G.) 531, 535, 1016, 1017  
 Лонг (Long L. H.) 481, 628, 658, 659  
 Лонг (Long M. W.) 507  
 Лоранс (Lawrance R. B.) 462, 463  
 Лорд (Lord R. C.) 318, 368, 527, 640  
 Лоренс (Lawrence C. R.) 1012  
 Лоренц (Lorenz R.) 748, 1022  
 Лоренцелли (Lorenzelli V.) 415  
 Лори (Laurie V. W.) 464, 574  
 Лоссинг (Lossing F. P.) 629, 632, 634  
 Лоутэр (Lowater F.) 314, 924, 930, 932  
 Лофтус (Loftus A.) 350—352  
 Лохте-Холтгрёвен (Lochte-Holtgreven W.) 167, 656  
 Лу (Lu C. S.) 376  
 Лугинин (Louguinine W.) 434, 435  
 Лугинина В. Ф. 877, 879, 935, 936  
 Лудлам (Ludlam E. B.) 408  
 Луковский О. С. 288  
 Лумис (Loomis F. W.) 217—219, 280, 860, 861, 880  
 Лунбек (Lunbeck R. J.) 1010  
 Лупьен (Lupien Y.) 1020, 1021  
 Лью (Lew H.) 898  
 Льюис Б. 234  
 Льюис (Lewis C. M.) 456, 557, 562  
 Льюис (Lewis G. N.) 275, 342, 396, 654, 656, 657  
 Льюис (Lewis L. C.) 879, 880  
 Льюис (Lewis M. N.) 315  
 Лэрд (Laird R. K.) 366, 614, 637  
 Лю (Liu J. D.) 207, 209—211, 226, 227, 377  
 Люг (Lueg P.) 197, 557  
 Людер (Lüder H.) 603  
 Лян (Liang C. Y.) 577, 587  
 Лян-Цзунь-У 743  
 Ляшенко В. С. 770, 904, 906  
 Ма (Mah A. D.) 771, 777, 784  
 Маас (Maass B.) 1010  
 Маас (Maass O.) 232, 1009, 1010, 1013  
 Маврик (Maverick G.) 1010  
 Мага (Magat M.) 234, 419  
 Магнус (Magnus A.) 480, 681, 682, 684, 728, 730, 798, 821  
 Магнусон (Magnuson D. W.) 373  
 Мадан (Madan M. P.) 1013, 1021  
 Маджумдар (Majumdar K.) 668  
 Мадиган (Madigan J. R.) 503, 527, 531, 533, 534  
 Мадисон (Madison T. C.) 504, 576  
 Майер (Maier C. G.) 144, 768, 828, 829  
 Майер (Mayer H.) 264  
 Майер (Mayer J. E.) 69, 90—92, 222, 229, 244, 275, 333, 910, 945, 987  
 Майерс (Myers C. E.) 708, 728, 732, 733, 735, 741  
 Майерс (Myers K. J.) 511  
 Майерс (Myers R. J.) 320, 321  
 Майерс (Myers V.) 1012  
 Майерсон (Myerson A. L.) 314  
 Майо (Mayo S.) 270  
 Мак-Афи (McAfee K. B.) 326, 368  
 Мак-Вуд (McWood G. E.) 183—187  
 Мак-Гавок (McGavock W. C.) 309, 339  
 Мак-Ги (McGee P. R.) 506, 533  
 Мак-Гиннес (McGinnis E. A.) 169  
 Мак-Глашан (McGlashan M. L.) 1004, 1005, 1016, 1017  
 Мак-Грау (McGraw J.) 905  
 Мак-Дауэлл (McDowell C. A.) 395, 628, 629, 658  
 Мак-Дауэлл (McDowell R. S.) 524  
 Мак-Доналд (McDonald D. K. C.) 903  
 Мак-Доналд (McDonald G.) 229  
 Мак-Доналд (McDonald R. A.) 275, 527, 528, 730, 820, 821  
 Мак-Дугалл (McDougall G.) 945  
 Мак-Каллох (McCulloh K. E.) 446, 450  
 Мак-Каллох (McCullough J. P.) 223, 1017  
 Мак-Каллум (McCallum K. J.) 423  
 Мак-Карти (McCarty M.) 364, 368, 370, 441, 442, 611  
 Мак-Келлар (McKellar A.) 701, 860—862  
 Маккензи (Mackenzie A. E.) 1019  
 Маккензи (Mackenzie J. D.) 136, 707, 734  
 Мак-Кин (McKeap D. C.) 642, 716  
 Мак-Кинли (McKinley J. D.) 213  
 Мак-Кинни (McKinney D. S.) 503  
 Макклилленд (McClelland J. D.) 479  
 Мак-Клур (McClure F. T.) 1000, 1011, 1012, 1015—1017  
 Маккон (Maccon J.) 1019, 1020  
 Мак-Коннелл (McConnell H. H.) 618  
 Мак-Кормак (McCormack K. E.) 1010, 1013, 1014, 1017  
 Мак-Коски (McCoskey R. E.) 141, 550, 584, 588, 769  
 Мак-Куббин (McCubbin T. K.) 295, 640  
 Макл (Mackle H.) 457, 458  
 Мак-Лейн (McLain W. H.) 653

- Мак-Леон (McLeon A. M.) 1013  
Мак-Манами (McManamey W. J.) 1010, 1019  
Мак-Махон (McMahon H. O.) 221, 392  
Мак-Моррис (McMorris J.) 290, 291  
Маколкин И. А. 941  
Максименко М. С. 684  
Максуэлл (Maxwell L. R.) 411, 412, 864, 899, 902  
Макферсон (McPhearson) 934  
Мак-Харнес (McHarness R. C.) 533, 542, 1016, 1017  
Малакер (Malaker S. F.) 935  
Малинко В. Н. 495  
Маллиган (Mulligan J. F.) 456  
Малликен (Mulliken R. S.) 39, 40, 48, 49, 97, 172, 173, 201, 209, 250, 251, 268, 269, 280, 318, 353, 357—359, 364, 384, 441, 444, 448, 562, 598, 609, 610, 614, 636, 639, 641, 665—667, 690, 699, 702, 789, 790, 860  
Мальшев А. А. 452, 701, 702, 704, 706, 708, 710, 711, 716, 717, 733, 734  
Мамотенко М. Ф. 616, 617  
Манн (Mann D. E.) 294, 328, 563, 564, 570, 571, 576, 577, 579, 580, 583, 584, 586—588, 614, 708—712, 740, 741, 743  
Манн (Mann M. M.) 235  
Маннинг (Manning M. F.) 374  
Мансон (Munson T. R.) 265, 266, 276, 289, 869, 874, 904, 907  
Маранц (Marantz S.) 399, 400  
Маргенау (Margenau H.) 1014  
Маргрейв (Margrave J. L.) 246, 271, 329, 380, 420, 468, 545—548, 550, 590, 592, 593, 624, 626, 631, 632, 650, 678, 720, 722—726, 728, 733, 735, 739, 742—744, 749, 763, 784, 785, 793, 807, 815, 816, 828, 829, 843, 868, 880—882, 900, 929  
Мардок 277  
Маре (Marais E. J.) 403—405  
Марковский Л. Я. 699  
Мармо (Marino F. F.) 180  
Марон (Maron S. H.) 1013  
Марсден (Marsden D. G. H.) 632, 634  
Мартин (Martin A. J.) 797, 798  
Мартин (Martin D. L.) 875, 878, 903—906  
Мартин (Martin E. V.) 314, 332, 340  
Мартин (Martin J. J.) 1009  
Мартин (Martin K. E.) 782  
Мартин (Martin L. C.) 636  
Мартинек (Martinek F.) 379, 380, 382  
Мартинер (Martiner J. P.) 1020  
Мартынов А. М. 591, 746, 780  
Маршалл (Marshall J. G.) 1018  
Масия (Masia A. P.) 1016  
Маслан (Maslan F. D.) 1020  
Маслов П. Г. 523, 532, 537, 544  
Маслов Ю. П. 544  
Масси (Massey J. T.) 208, 209  
Мастик (Mastick D. F.) 482, 687—689  
Матвеев В. К. 706, 734  
Матесон (Matheson G. L.) 232  
Матисон (Mathieson L.) 279—281  
Матраи (Matrai T.) 362, 841  
Матро (Mattrow H. C.) 271, 274  
Матутано (Matutano J. R. V.) 563, 566, 567  
Матье (Mathieu J. P.) 504  
Матьюсон (Mathewson W. T.) 1016  
Маухли (Mauchly J. W.) 447  
Маханги (Mahanti P. C.) 757, 758, 810, 817, 841, 842  
Маянц Л. С. 975, 977  
Меггерс (Meggers W. F.) 787  
Мегроу (Megaw H. D.) 713  
Медар (Médard L.) 232  
Медведев В. А. 223, 233, 234, 488, 689, 690, 698, 824  
Медер (Maeder R.) 313, 314  
Мей (May C. E.) 502, 506, 507  
Мейер (Meyer C. F.) 496—501, 557—559, 562, 595  
Мейер (Meyer E. G.) 338  
Мейер (Meyer J.) 1017  
Мейеринг (Meyering J. L.) 783  
Мейерс (Meyers C. H.) 1006, 1012  
Мейзи (Masi J. F.) 136, 513, 525, 537, 538, 1015, 1017  
Мейлин (Malin M. E.) 394  
Мейнел (Meinel A. B.) 212, 354  
Мейси (Masie D. S.) 1014, 1017  
Мейснер (Meissner W.) 880  
Мейсон (Mason E. A.) 1010, 1015  
Мейстер (Meister A. G.) 503, 507—509, 511—517, 526, 531, 532, 535, 536, 539, 541—543, 680  
Мейхснер (Meichsner A.) 232, 340  
Мекке (Mecke R.) 197, 198, 200, 221, 280, 371, 557, 582, 595, 753, 842, 925  
Мелвин (Melvin E. H.) 351  
Менделеев Д. И. 847  
Мензис (Menzies A. W. C.) 943  
Менни (Menni J. H.) 1013  
Ментен (Menthen A.) 768  
Менцель (Menzel W.) 247, 266, 305  
Мерфи (Murfin F. S.) 457  
Мерфи (Murphy G. M.) 284, 285, 301, 302, 304, 459, 460  
Мерфи (Murphy T.) 173  
Мессер (Messer C. E.) 877, 883, 884, 909, 913  
Мессерли (Messerly G. H.) 530  
Метли (Metlay M.) 178, 244  
Меши (Meschi D. J.) 320, 321, 629, 740, 741, 743, 744, 885  
Мёллер (Møller C. K.) 369, 370, 449, 481, 482, 648, 649  
Мёллер (Möller K. D.) 415  
Мёрс (Moers K.) 883, 884  
Ми (Mie K.) 185  
Миддел (Middel W.) 768  
Мидзусима (Mizushima S.) 375, 377  
Мидлтон (Middleton W. J.) 600  
Мидс (Meads P. F.) 768, 935  
Миер (Miehr W.) 684  
Мижотт (Migeotte M.) 173  
Микава (Mikawa Y.) 680  
Микли (Mickleby H. S.) 222, 226, 319, 334, 335, 537  
Микстер (Mixer M.) 604  
Микстер (Mixer W. G.) 694  
Мил (Meal J. H.) 563, 570, 571, 584  
Милевская И. С. 120, 121, 220, 222, 980, 982  
Миленц (Mielenz W.) 802, 806  
Миллар (Millar R. W.) 941  
Миллен (Millen D. J.) 257, 263  
Миллер (Miller C. E.) 351  
Миллер (Miller G. A.) 525  
Миллер (Miller J. G.) 1004  
Миллер (Miller R. C.) 889, 908, 973  
Миллер (Miller R. F.) 464  
Миллер (Miller R. G.) 738, 747  
Миллер (Miller R. R.) 737, 738, 769  
Миллиган (Milligan D. E.) 366, 613  
Милликан (Millikan R. C.) 706, 707, 734  
Миллон (Millon J.) 168  
Миллс (Mills J. M.) 295, 296, 498  
Милн (Milne G. G.) 403, 404  
Милн (Milne T. A.) 246, 886, 887  
Минкофф (Minkoff G. J.) 211  
Миномура (Minomura S.) 563

- Мирри (Mirri A. M.) 464, 574  
 Мирс (Mears W. H.) 551, 552, 585, 587, 1018  
 Мирская Г. Г. 906  
 Мисковский (Miřkovskŷ L.) 1008  
 Митчел (Mitchell A. C. G.) 79  
 Михель (Michel A.) 214, 215, 219  
 Михельс (Michels A.) 991, 1006—1008, 1010, 1011, 1013, 1015, 1018—1021  
 Мишер (Miescher E.) 356—358, 360—363, 409, 703—705, 758, 783  
 Мищенко К. П. 912  
 Миядзава (Miyazawa T.) 649, 653  
 Мозесман (Mosesman M. A.) 683, 689  
 Мозли (Mosley V. M.) 411  
 Моклер (Mockler R. C.) 637  
 Молер (Mohler F. L.) 309, 632  
 Молер (Mohler O. C.) 197  
 Молес (Moles A.) 1019  
 Моносторн (Monostori B.) 495  
 Монро (Monroe A. G.) 738  
 Монтгомери (Montgomery C. W.) 329—332  
 Монтгомери (Montgomery D. J.) 874  
 Монфис (Monfils A.) 194, 195, 563, 610, 620  
 Мор (Mohr R. H.) 884  
 Моран (Moran T. J.) 863  
 Морган (Morgan F.) 813, 814, 925  
 Морган (Morgan H. W.) 205, 206, 463, 573, 574  
 Моргулис Н. Д. 853  
 Морелл (Morell C. E.) 603  
 Морзе (Morse P. M.) 43  
 Мори (Mori K.) 362  
 Морикёфер (Möriköfer W.) 753, 754  
 Морино (Morino Y.) 377, 463, 512  
 Мориссетт (Morissette B. G.) 232  
 Морозов В. П. 389, 391, 392  
 Морозова Г. X. 935  
 Моррелл (Morrell V. E.) 135, 137, 175, 190, 241, 242, 260, 301, 302, 379, 467, 718, 724, 726, 730, 762, 764, 770, 864, 869, 872, 946  
 Моррисон (Morrison J. A.) 209, 226, 480, 681, 821, 905, 906  
 Морроу (Morrow J. C.) 429  
 Морсильо (Morcillo J.) 501  
 Москвитина Е. Н. 716, 717  
 Мот (Mote J. H.) 941  
 Моулд (Mould H. M.) 298, 375  
 Мошера (Maucherat M.) 879  
 Муассан (Moissan) 305  
 Мугдан (Mugdan S.) 889  
 Мунди (Mundie L.) 313, 742, 778  
 Мур (Moore A.) 797, 798  
 Мур (Moore Ch. E.) 38, 39, 77, 163, 166, 178, 181, 194, 238, 249, 267, 346, 348, 393, 403, 438, 441, 488, 662, 751, 752, 763, 774, 787, 810, 824, 830, 832, 835, 838, 843, 849, 852, 855, 859, 869, 880, 892, 894, 895, 900, 901, 907, 911, 916, 922, 923, 929  
 Мур (Moore G. E.) 367, 368, 822, 852—854  
 Мур (Moore J.) 294  
 Мур (Moore R. T.) 1017  
 Муратов Ф. Ш. 805  
 Муре (Mourgen H.) 410, 419  
 Муртхи (Murthy A. R. V.) 320  
 Мус (Moose J. E.) 776, 802  
 Мухлинский (Muchlinski A.) 487  
 Мьюттертис (Muetteties E. L.) 343  
 Мюлдер (Mulder E.) 180  
 Мюллер (Müller E. A.) 446  
 Мюллер (Müller G. J.) 265, 318, 319  
 Мюллер (Müller L.) 866  
 Мюллер (Müller W.) 290, 291, 515  
 Найдич (Naidich S.) 709  
 Найт (Knight H. T.) 394, 658, 659  
 Накамура (Nakamura G.) 251, 252, 862  
 Наката (Nakata M.) 939  
 Нараян (Narayan A. L.) 215  
 Нарышкин И. И. 781, 908, 909, 912  
 Натан (Nathan C. C.) 737, 738  
 Натталл (Nuttall R. L.) 136  
 Наумов В. А. 814  
 Невелинг (Neveling V.) 339  
 Невен (Neven L.) 173  
 Невин (Nevin T. E.) 173  
 Невис (Navias L.) 774  
 Недербрегт (Nederbragt G. W.) 1006, 1015  
 Нейвелд (Nijveld W. J.) 318, 319  
 Нейгебауэр (Neugebauer C. A.) 546—548, 550, 552, 553, 590, 592, 593, 784  
 Нейлор (Naylor B. F.) 822  
 Нейлсон (Neilson E. F.) 542  
 Нейман (Neumann B.) 265, 784, 802, 939  
 Нейман (Neumann K.) 309  
 Нейман (Neumann K. K.) 467, 468, 624—626  
 Нелсон (Nelson J. M.) 988, 1018  
 Нелсон (Nelson L. S.) 617, 665  
 Нелсон (Nelson R. C.) 197, 550  
 Непорент Б. С. 791, 793  
 Нернст (Nernst W.) 138, 139, 288, 478, 681, 683, 845, 905, 935  
 Несмеянов Ан. Н. 155, 685, 686, 688, 689, 731, 732, 741, 781, 802, 805, 848, 851, 881, 889, 910, 913, 938, 941—943  
 Нетеркот (Nethercot A. H.) 300, 645  
 Нива (Niwa K.) 889, 908, 910, 912, 913  
 Никитин О. Т. 731, 732, 740  
 Никитина О. Н. 662  
 Никль (Nickl J.) 692, 693  
 Николлс (Nicholls R. W.) 354, 840, 842  
 Николс (Nickols G. E.) 478  
 Николс (Nickols N. L.) 358, 359  
 Николсон (Nickolson G. A.) 1020  
 Никольский Б. П. 39  
 Никсон (Nixon E. R.) 646  
 Нил (Neale E.) 434, 435  
 Нилссон (Nilsson N. E. L.) 701, 733, 753—755, 774  
 Нильсен (Nielsen A. H.) 255, 256, 261, 293—295, 299, 300, 316, 317, 334, 367, 368, 373, 454, 463—466, 493—495, 498, 596, 597, 672, 716, 717  
 Нильсен (Nielsen H. H.) 63, 197, 200, 300, 369, 370, 374, 375, 454, 462, 493, 496—498, 500, 501, 509, 510, 596, 597, 643  
 Нильсен (Nielsen J. R.) 326, 415, 498, 501—503, 510, 511, 563, 566, 567, 570, 575—577, 580, 587, 640  
 Нир (Nier A. O.) 952  
 Нира (Niira K.) 201, 202, 610  
 Нисикава (Nishikawa T.) 569, 570, 575  
 Нобл (Noble R. H.) 358, 359  
 Новиков И. И. 986  
 Новиков М. М. 258, 789, 790, 804, 806  
 Новоселова А. В. 799, 805  
 Ноде (Naudé S.-M.) 293—296, 298—300, 311, 330, 756, 757  
 Нодзава (Nozawa R.) 1016, 1018  
 Ноке (Knoke S.) 327  
 Нордин (Nordin N. H.) 596  
 Норриш (Norrish R. G. W.) 314, 315, 340, 606, 942  
 Носс (Knauss H. P.) 171, 704  
 Нотер (Noether H. D.) 498  
 Ноултон (Knowlton J. W.) 231, 588, 589, 659  
 Нури (Noury J.) 1010, 1011, 1020  
 Нусбаум (Nusbaum R. E.) 860—862, 880

Ньюбург (Newburgh R.) 942  
 Ньюитт (Newitt D. M.) 1007, 1021  
 Ньюкерк (Newkirk A. E.) 728  
 Ньюсен (Newsen W. E.) 173  
 Ньютон (Newton R. H.) 487

**Оберт** (Obert E. F.) 988, 1018  
**О'Брайен** (O'Brien C. J.) 770, 904  
**О'Брайен** (O'Brien L. J.) 1014  
**Оверенд** (Overend J.) 466  
**Оверстрит** (Overstreet R.) 82, 83, 88, 302, 303, 468, 816, 843, 869, 900  
**Овчаренко И. Е.** 667  
**Огава** (Ogawa M.) 313, 314, 352, 353, 360, 362  
**Огг** (Ogg R. A.) 632, 633  
**Одзава** (Ozawa K.) 557, 563  
**Ожье** (Ogier J.) 431  
**Ожье** (Ogier L.) 547  
**Ойши** (Oishi J.) 1020  
**Ока** (Oka T.) 463  
**Оксхольм** (Oxholm M. L.) 351  
**Оланссен** (Olanssen O. J.) 496  
**Олбрайт** (Albright J. C.) 576  
**Олбрайт** (Albright L. F.) 522, 523, 526, 527, 532, 537, 538  
**Олденберг** (Oldenberg O.) 234, 353  
**Олдершоу** (Oldershaw G. A.) 314, 315, 340  
**Олетт** (Olette M.) 681, 682  
**Оливер** (Oliver G. D.) 378, 398, 1018  
**Оливер** (Oliver N. J.) 212  
**Олкок** (Alcock N. L.) 495  
**Олмос** (Olmos A. W.) 232  
**О'Лоан** (O'Loane J. K.) 327, 338, 415, 457, 568  
**Олсон** (Olson W. B.) 207  
**Алтман** (Altman A.) 1015  
**Алтман** (Altman R. L.) 442, 444, 468, 469, 718—721, 723, 728, 765, 872, 873, 905  
**Ольбрих** (Olbrich W.) 781  
**Ольссон** (Olsson E.) 311, 789  
**Онака** (Onaka R.) 700, 703, 721, 745  
**Оннес** (Onnes H. K.) 991, 1014, 1020  
**Оно** (Onno K.) 616  
**Опик** (Opik U.) 646  
**Опфелл** (Orfell J. B.) 1011  
**Орвилл-Томас** (Orvill-Thomas W. J.) 646  
**Ориани** (Oriani R. A.) 934  
**Ортиц** (Ortiz E.) 255, 256  
**Осборн** (Osborne D. W.) 533, 1011  
**Осборн** (Osborne N. S.) 231  
**Островский Ю. И.** 857  
**Отт** (Ott J. B.) 417, 428, 429, 476, 477  
**Отто** (Otto J.) 992, 1007, 1010, 1020  
**Отфей** (Hautefeuille P.) 693, 737, 738, 747  
**Оура** (Oura H.) 215, 216, 235  
**Охата** (Oohata K.) 610

**Павлов С. А.** 693  
**Павлова И. А.** 1017  
**Паджетт** (Padgett A. A.) 699  
**Палик** (Palik E. D.) 299, 300, 359, 499  
**Палмер** (Palmer K. J.) 319, 320, 335  
**Пам** (Palm A.) 517, 542  
**Панкратьев Ю. Д.** 734  
**Паннетье** (Pannetier G.) 253, 254, 364  
**Папоушек** (Papoušek D.) 97, 651, 652, 727, 873  
**Папулов Ю. Г.** 159  
**Парк** (Park J. D.) 307, 565, 571, 579—581, 717, 748  
**Паркер** (Parker A. E.) 353, 354, 639, 790, 791, 813, 814  
**Паркер** (Parker W. G.) 738  
**Паркинсон** (Parkinson D. H.) 903

**Паркинсон** (Parkinson W. H.) 840, 842  
**Паркс** (Parks G. S.) 478  
**Паркс** (Parks S.) 821, 845  
**Парр** (Parr S. W.) 776, 802  
**Партс** (Parts A.) 560  
**Пасторф** (Pastorif H.) 233, 234  
**Патковский** (Patkowski J.) 283  
**Патрик** (Patrick C. R.) 631  
**Паттерсон** (Patterson D.) 905  
**Паттерсон** (Patterson H. S.) 1011, 1013, 1015  
**Паттерсон** (Patterson R. A.) 638  
**Паулинг** (Pauling L.) 223, 225, 256, 327, 457, 562, 564, 569, 579, 864  
**Пауэлл** (Powell J. L.) 927  
**Пауэрс** (Powers M. D.) 1019  
**Пахомова Н. Л.** 559—561  
**Пахуцкий** (Pachucki C. F.) 271  
**Пацукова Н. Н.** 936, 937  
**Пейдж** (Page F. M.) 179, 236, 888, 909, 912  
**Пейс** (Pace E. K.) 501, 509  
**Пейс** (Pace E. L.) 338, 376  
**Пеллатон** (Pellaton M.) 1009  
**Пельхович** (Pelchowitch J.) 850, 853, 856, 857  
**Пемслер** (Pemsler J. P.) 418  
**Пена** (Pena M. D.) 1016  
**Пенни** (Penney W. G.) 206—208, 226, 241, 257, 376, 378, 562, 616  
**Пеннингтон** (Pennington R. E.) 119, 120, 390, 476  
**Пергийл** (Pergiel F. Y.) 738, 739, 744  
**Перельман Ф. М.** 548  
**Перкинс** (Perkins W. D.) 327, 328  
**Перлик** (Perlick A.) 905, 906  
**Перлини** (Perlinghi S. L. T.) 514  
**Перлман** (Pearlman N.) 488, 681, 906  
**Перлман** (Perlman M. L.) 1009  
**Перон** (Peyron M.) 212, 214, 353, 357  
**Пертьерра** (Pertierra J. M.) 477  
**Песик** (Pescic D.) 811  
**Петер** (Peter S.) 339  
**Петерсен** (Petersen E.) 827, 885  
**Петерсен** (Petersen E. M.) 173  
**Петрелла** (Petrella R. V.) 338  
**Петрикалн** (Petrikaln A.) 406  
**Петровский** (Piotrowski E. A.) 417, 427—429, 521, 543  
**Пикерис** (Pekeris C. L.) 54  
**Пиккуэрт** (Pickworth J.) 297, 496—499  
**Пиллаи** (Pillai M. G. K.) 458  
**Пиллинг** (Pilling N. B.) 848  
**Пилсетер** (Pilsäter U.) 283  
**Пиментел** (Pimentel G. C.) 136, 366, 371, 373, 460, 465, 475, 562, 611, 613  
**Пинноу** (Pinnow P.) 418, 419  
**Пир** (Pier M.) 1009  
**Пирс** (Pearse J. F.) 1010, 1015, 1016, 1019  
**Пирс** (Pearse R. W. B.) 408, 409  
**Пирс** (Pierse L.) 174, 376  
**Писториус** (Pistorius C. W. F. T.) 411, 425, 671, 713, 714  
**Питцер** (Pitzer K. S.) 121—123, 136, 209, 225—227, 378, 392, 393, 444, 452, 453, 465, 466, 468, 474, 480, 483, 485, 517, 519, 521—524, 526—543, 564, 568, 569, 572, 582, 583, 585, 602, 683, 689, 725, 906, 1010  
**Питчи** (Pitchie P. D.) 1013  
**Плайлер** (Plyler E. K.) 196, 197, 200, 202—206, 212, 213, 297, 298, 322, 369, 370, 374, 375, 390, 446, 454, 493—496, 499—501, 503—507, 509—514, 516—521, 537, 542, 543, 557, 558, 560—564, 570, 571, 576, 577, 579, 580, 583, 584, 586—588, 596, 597, 640—642, 644, 645, 654  
**Планет** (Planet W. G.) 418

- Планк (Plank R.) 1014  
 Плаут (Plaut H.) 489  
 Плачек (Placzek G.) 495  
 Плива (Pliva J.) 671, 680  
 Плюстер (Plooster M. N.) 603, 622, 627  
 Пожарская Г. В. 781, 805, 827, 881, 882  
 Познер (Posener D. W.) 65, 203  
 Пол (Paul F. W.) 704  
 Поланд (Poland D. E.) 380, 468, 763  
 Полани (Polanyi J. C.) 211, 373, 399  
 Полани (Polanyi M.) 629, 632, 633  
 Поленд (Pohland E.) 656, 657  
 Полинг (Powling J.) 240, 241  
 Поллитцер (Pollitzer F.) 342  
 Поло (Polo S. R.) 317, 372, 376, 389, 415, 426, 427, 502, 506, 519  
 Полубелова А. С. 684  
 Польшман (Pohlman R.) 241, 257  
 Помрой (Pomeroy W.) 753  
 Понтарелли (Pontarelli D. A.) 520  
 Поп (Pope W. J.) 489  
 Попл (Pople J. A.) 616  
 Попов М. М. 138, 144, 154, 805, 884—886, 905  
 Портер (Porter F. R.) 606, 690  
 Портер (Porter G.) 253, 254, 315, 341, 638  
 Портер (Porter R. F.) 606, 689, 708, 710, 734, 773, 776, 779—782, 811, 824, 853, 854, 856, 857, 908  
 Порто (Porto S. P. S.) 509, 510, 514  
 Потс (Potts W. J.) 573  
 Поттер (Potter R. L.) 239, 241—243, 260, 261, 301, 302, 420—427, 431, 651  
 Поултер (Poulter J.) 480  
 Поэ (Poë A. J.) 616  
 Прайс (Price D.) 1014  
 Прайс (Price W. C.) 200—202, 298, 324, 375, 501, 502  
 Предводителей А. С. 175, 176, 379—381, 383—385  
 Прейнер (Preuner G.) 339, 430  
 Прескотт (Prescott C. H.) 784  
 Престон-Томас (Preston-Thomas H.) 903, 905, 906  
 Приселков Ю. А. 731, 732, 773, 823, 848, 851  
 Притчард (Pritchard B. S.) 506  
 Притчард (Pritchard G. O.) 632  
 Притчард (Pritchard H. O.) 160, 178, 235, 236, 244, 263, 275, 288, 545, 546, 618, 632, 785, 829  
 Прозен (Prosen E. J.) 481, 486, 659, 714, 719, 723—726, 728, 730, 731, 738—740, 742, 744, 747  
 Прокофьев В. К. 791  
 Прузи (Proisy P.) 370  
 Прусанов П. Г. 1008  
 Прюдом (Prudhomme M.) 1022  
 Пуллин (Pullin A. D. E.) 568  
 Пурмаль А. П. 234  
 Пьер (Pierre G. S.) 339  
 Пью (Pugh A. C. P.) 886, 887, 908, 911—913  
 Пэдди (Pedley J. B.) 546  
 Пэмел (Paemel O.) 1020  
  
 Рабинович (Rabinovitch B. S.) 631—633  
 Разетти (Rasetti F.) 351, 557  
 Райдил (Rideal E. K.) 470  
 Райннинг (Rynning D. F.) 1010  
 Райс (Rice F. O.) 234, 309  
 Райс (Rice S. A.) 866, 867, 873, 898, 899, 902  
 Райт (Wright C. V.) 637, 638, 654, 861  
 Райт (Wright N.) 640  
 Ральфс (Rahlf's O.) 783, 801, 807  
 Раманадхам (Ramanadham R.) 406  
 Рамасастри (Ramasastry C.) 641  
 Рамасвами (Ramaswamy K. L.) 1013, 1015—1017  
 Рамбиди Н. Г. 414, 760, 866, 868, 881, 882, 887  
  
 Рамзи (Ramsay D. A.) 254, 264, 270, 276, 282, 289, 315, 316, 333, 341, 370—372, 399, 441—444, 458—461, 487, 568, 665  
 Рандалл (Randall H. M.) 198, 203, 204  
 Рандалл (Randall M.) 275, 339, 342, 396, 397, 941  
 Рандалл (Randall S. P.) 743, 744, 815  
 Рандл (Rundle H. N.) 213  
 Ранк (Rank D. H.) 280, 297, 370, 446, 500—502, 509, 510, 557, 559, 561, 598, 640, 642, 644, 645  
 Рао (Rao B. S.) 320  
 Рао (Rao C. N. R.) 457, 564, 565, 570  
 Рао (Rao C. V. N.) 280  
 Рао (Rao G. V. S. R.) 406  
 Рао (Rao K. N.) 359, 370, 374, 375, 403, 446, 447, 450, 451, 454, 499, 597, 1010  
 Рао (Rao K. R.) 215  
 Рао (Rao K. S.) 405—407, 663  
 Рао (Rao M. V.) 503, 510  
 Рао (Rao P. T.) 407, 431, 758  
 Рао (Rao R. T.) 253, 271, 279, 281—283  
 Рао (Rao V. R.) 280  
 Расмуссен (Rasmussen R. S.) 557, 559, 560  
 Рассел (Russel A. S.) 765, 767, 781, 782  
 Рассел (Russel H.) 319, 328, 335  
 Рассказов Д. С. 1008  
 Рассонская И. С. 936, 937  
 Ратенау (Rathenau G.) 200  
 Раутли (Routly P. M.) 638, 639, 657  
 Регула (Regula W.) 197  
 Редди (Reddy S. P.) 758  
 Редмонд (Redmond R. F.) 875  
 Рейзор (Razor N. S.) 479  
 Рейли (Reilly M. L.) 584, 588  
 Рейнартц 821  
 Рейхард (Reichard H.) 234  
 Реммингтон (Remmington T. A.) 1014, 1017  
 Ренич (Renich W.) 740  
 Реннер (Renner H.) 290, 291  
 Рентцелис (Rentzepis P.) 736  
 Ренфрю (Renfrew M. M.) 557, 559  
 Ререн (Rehren J.) 234  
 Реусс (Reuss J.) 1004  
 Решетников Н. А. 884  
 Решетникова Л. П. 805  
 Рибо (Ribaud M. G.) 135, 137, 260, 330, 335, 389, 390, 467, 475, 623—626, 651—654  
 Ривкин 1009  
 Ривс (Reeves C. G.) 1014, 1018  
 Рид (Read D. N.) 445, 449, 450  
 Рид (Reed J. F.) 631—633  
 Рид (Reed R. J.) 397, 487, 628, 631—634  
 Рид (Reed T. B.) 603, 622, 627  
 Ридель (Riedel L.) 1010  
 Ридлер (Riedler G.) 487  
 Риз (Reese R. M.) 247, 344, 397, 399, 545, 632  
 Рикс (Rix H. D.) 457, 458, 501, 502  
 Ример (Reamer H. H.) 1010  
 Ринк (Rink J. P.) 658, 659  
 Рис (Rees A. L. G.) 239, 240, 246, 279—281  
 Ритерис (Riteris G.) 488  
 Риттенберг (Rittenberg D.) 193, 302—304  
 Риттер (Ritter G. J.) 754, 755, 778  
 Риттнер (Rittner E. S.) 864, 866, 897  
 Ричардс (Richards R. E.) 587  
 Ричардсон (Richardson A. C. B.) 1015  
 Ричардсон (Richardson F. D.) 339, 340  
 Ричмейер (Richemeier O.) 233, 234  
 Ро (Raw C. J. G.) 1019  
 Робб (Robb J. C.) 212  
 Робертс (Roberts A.) 255

- Робертс (Roberts G. A. H.) 1016  
 Робертс (Roberts H. L.) 325, 326  
 Робертс (Roberts L. M.) 844, 846, 847, 874, 903—905  
 Робертс Д. 138  
 Робертсон (Robertson A. J. B.) 211, 233  
 Робертсон (Robertson J. A.) 728  
 Робинсон (Robinson E. S.) 298, 299  
 Робинсон (Robinson G. W.) 364, 368, 372, 441, 442, 466, 611  
 Рогге (Rogge W. H.) 212  
 Родебуш (Rodebush W. H.) 217, 820, 940  
 Родигина Э. Н. 770, 798, 800, 876, 877, 879, 935, 936  
 Розен (Rosen B.) 52, 311, 313, 410, 443, 451, 452, 608, 610, 705, 754, 841, 944  
 Розенбаум Р. Б. 239, 241—243  
 Розенберг (Rosenberg N. W.) 628  
 Розенблум (Rosenblum B.) 300  
 Рой (Roy D.) 753, 754  
 Рок (Rock E. J.) 398  
 Рокс (Rocks L.) 570  
 Роллетт (Rollett J. S.) 23  
 Роллефсон (Rollefson G. K.) 277, 1009  
 Ролф (Rolfe J. A.) 579, 580  
 Романко (Romanko J.) 493, 494, 557—561  
 Роно (Ronault M.) 419, 428  
 Ропер (Roper E. E.) 1018  
 Рослер (Roesler F. L.) 213, 214  
 Росман (Rossmann K.) 454  
 Росс (Ross A. C.) 1009  
 Росс (Ross J.) 999  
 Росс (Ross J. G.) 598  
 Россер (Rosser S. E.) 503, 509  
 Россини (Rossini F. D.) 136, 137, 154, 160, 180, 230, 231, 247, 265, 306, 307, 340—342, 432, 434, 435, 479, 481, 485, 486, 488, 544, 545, 547—549, 588, 589, 594, 602, 604, 659, 688, 691, 824, 827, 849, 852, 855, 884, 888, 907, 909, 911—913, 936, 940, 942, 955  
 Рот (Roth W. A.) 232, 306, 307, 340, 398, 485, 544, 683, 688, 693, 737—739, 776, 802, 939  
 Ротберг (Rothberg G. M.) 886, 888, 908, 910—912  
 Ротер (Rother A.) 1011  
 Роулинсон (Rowlinson H. C.) 665, 685, 686, 756, 757  
 Роулинсон (Rowlinson J. S.) 1000, 1012, 1016  
 Роулэнд (Rowland) 197  
 Рочестер (Rochester G. D.) 409, 666, 756, 925—927  
 Ртищева Н. П. 73, 816—818, 843, 844  
 Рубалкава (Rubalcava H. E.) 352  
 Рубин (Rubin T.) 1019  
 Рудат (Rudat A.) 942  
 Рудберг (Rudberg E.) 847, 855  
 Румпф (Rumpf K.) 406, 407, 430, 431  
 Румянцев Л. Л. 1008, 1009  
 Рунге (Runge C.) 638  
 Рурвейн (Ruehrwein R. A.) 653, 654  
 Русин А. Д. 706, 707, 734  
 Рутс (Roots J. K.) 638, 639  
 Руфф (Ruff O.) 247, 266, 305, 400, 488, 549, 685, 689, 694, 777, 781, 823, 824, 827, 848, 849, 851, 855, 886, 889, 908, 912, 940  
 Рыбкин Л. Л. 1011, 1014  
 Рысс И. Г. 245, 680, 691  
 Рышкевич (Ryschkewitsch E.) 480  
 Рябчиков Л. Н. 807  
 Саба (Saba W. G.) 820  
 Сабо (Szabo F.) 447, 448  
 Саведов (Savedoff L.) 470, 650  
 Савидж (Savage W. R.) 273  
 Сагден (Sugden T. M.) 236, 289, 577, 578, 811, 825, 884, 885, 888, 909, 912, 942  
 Сазонов Л. А. 889, 910, 913  
 Саксена (Saksena G. D.) 642  
 Салант (Salant E. O.) 293, 294  
 Салливан (Sullivan J. V.) 553  
 Самешима (Sameshima J.) 1018  
 Самойлов О. Я. 737, 738  
 Саморуков О. П. 525  
 Самсонов Г. В. 699  
 Самуйлов Е. В. 379—381, 383—385  
 Самюэл (Samuel R.) 666, 670  
 Сандерс (Sanders T. M.) 214, 216  
 Сандерсон (Sanderson J. A.) 640  
 Саннер (Sunner S.) 913  
 Сано (Sano K.) 828  
 Сапер (Saper P.) 665  
 Сапожников Ю. А. 731, 732, 773, 823  
 Сарстет (Sarstedt B.) 528  
 Саруханян (Sarukhanian G.) 1008  
 Сасмор (Sasmor D. J.) 730, 738, 739  
 Састри (Sastry C. B.) 406  
 Састри (Sastry M. G.) 215, 216  
 Сатклифф (Sutcliffe L. H.) 357, 360  
 Сато (Satoh S.) 772, 784  
 Саттон (Sutton L. E.) 67, 457, 458, 564  
 Саттон (Sutton T. S.) 1011  
 Саулен (Soulen J. R.) 733, 735, 739, 741  
 Саурел (Saurel J.) 1011  
 Саутард (Southard J. C.) 729  
 Сахама (Sahama T. G.) 827  
 Сverdлин А. С. 330, 331, 420, 522, 523, 26—528, 530—532, 535—537  
 Сverdлов Л. М. 452, 559—561, 567—569  
 Свингс (Swings P.) 451, 452  
 Сезерленд (Sutherland G. B. V. M.) 206—208, 226, 241, 257, 376, 378, 557—560, 583, 612  
 Сейа (Seya M.) 362  
 Сейдж (Sage B. H.) 1010, 1011, 1013, 1015  
 Стенвинкель (Steenwinkel R. van) 1015  
 Сейерс (Sayers D.) 351, 352  
 Сейфлouw (Seiflow G. H. F.) 1018, 1019  
 Секино (Sekino S.) 569, 570, 575  
 Секой (Secoy C. H.) 265  
 Селин (Selin L. E.) 284, 841  
 Семенкович С. А. 779  
 Семенов Г. А. 856  
 Семенов С. С. 394  
 Сен (Sen M. K.) 753, 754  
 Сенатор (Senatore S. J.) 463  
 Сен-Гупта (Sen-Gupta A. K.) 406, 407  
 Сенс (Sense K. A.) 800, 805, 886, 887, 908  
 Сервосс (Servoss R. K.) 713  
 Сергеев В. В. 692, 693  
 Серебрянников Н. Н. 681  
 Серс (Sears D. S.) 737—739, 746  
 Серс (Sears G. W.) 774  
 Серси (Searcy A. W.) 156, 394, 481, 610, 614, 615, 708, 728, 732, 733, 735, 741, 772—777, 854  
 Сетлов (Setlow R. B.) 356  
 Сеттерфилд 207, 209, 210, 231  
 Сёрсенсен (Sørensen J. O.) 640  
 Сибата (Shibata E.) 941  
 Сиборг (Seaborg G. T.) 949  
 Сидоров Л. Н. 740, 886, 910  
 Сидоров Т. А. 412, 413, 709, 713, 714  
 Сикр (Sicre J. E.) 266, 270, 276  
 Силвер (Silver S.) 462  
 Силверман (Silverman S.) 293, 294, 454  
 Силвиди (Silvidi A. A.) 935

Сили (Szily F.) 362  
 Симаноути (Simanouchi T.) 375, 377, 509, 563, 570, 571  
 Симон (Simon F.) 797, 875, 903  
 Симмонс (Simmons J. T.) 501, 1019  
 Симмонс (Simmons J. W.) 498, 645  
 Симова (Simova P. D.) 496  
 Симонсон (Siemonsen H.) 783, 802, 806, 807, 849, 852, 855, 888, 939  
 Симонсен (Siemonsen U.) 888  
 Симпсон (Simpson D. M.) 173  
 Симпсон (Simpson O. C.) 482  
 Сингх (Singh K.) 395  
 Сингх (Singh N. L.) 173, 406, 407  
 Синха (Sinha S. P.) 861, 862  
 Сион (Sehon A. H.) 394, 481, 551, 632, 634, 635  
 Сирвец (Sirvetz M. H.) 317, 318  
 Сирота А. М. 1008, 1009  
 Ситтиг (Sittig Z.) 730  
 Скейс (Scace R. J.) 685  
 Скелл (Skell P. S.) 611  
 Скиннер (Skinner G. B.) 933, 934, 937, 938  
 Скиннер (Skinner H. A.) 431, 434, 435, 545, 546, 737, 738, 785, 829  
 Склянкин А. А. 142  
 Скоринко (Skorinko G.) 644  
 Скороходов И. И. 233  
 Скотт (Scott D. W.) 309, 378, 393, 398, 550  
 Скотт (Scott G. A.) 1013  
 Скотт (Scott R. B.) 46, 184—188, 191—193, 1007  
 Скраби (Scruby R. E.) 717, 748  
 Скуг (Skoog F.) 291  
 Скуратов С. М. 431, 432, 544, 549, 550, 591, 592, 691, 692, 737—739, 742, 746—749, 780, 805, 824, 881, 884—886, 906, 907  
 Слак (Slack G. A.) 685  
 Следеский (Sledjeski E. W.) 1015  
 Слейд (Sleade R. E.) 748  
 Слейтор (Sleator W. W.) 197, 204  
 Слоним (Slonim C.) 879  
 Слуцкий (Slutsky L.) 265, 266, 276, 289  
 Смайс (Smyth H. D.) 655  
 Смирнов К. М. 600  
 Смирнов М. В. 802  
 Смирнова И. В. 86  
 Смит (Smith A. G.) 501  
 Смит (Smith A. L.) 673  
 Смит (Smith C.) 628, 629  
 Смит (Smith D. C.) 413, 563, 566, 567, 570, 575, 579, 585, 587  
 Смит (Smith D. F.) 270, 293, 294, 463, 941  
 Смит (Smith D. J.) 875  
 Смит (Smith E. A.) 604  
 Смит (Smith F. J.) 756, 757, 778  
 Смит (Smith H.) 884, 885  
 Смит (Smith H. A.) 582  
 Смит (Smith J. F.) 823, 848  
 Смит (Smith L.) 547, 548, 553, 590, 591, 594  
 Смит (Smith L. B.) 1008, 1015  
 Смит (Smith L. C.) 557  
 Смит (Smith N. B.) 737, 738  
 Смит (Smith P. L.) 797, 820, 943  
 Смит (Smith R. E.) 823, 848  
 Смит (Smith S. J.) 179, 236  
 Смит (Smith W.) 496  
 Смит (Smith W. E.) 318  
 Смит (Smith W. V.) 67, 317, 318, 376, 417  
 Смитс (Smits A.) 275, 783  
 Смитс (Smits F. M.) 685, 686  
 Снайдер (Snyder M. J.) 800, 805  
 Снайдер (Snyder P. E.) 777, 802  
 Снедден (Snedden W.) 397, 631—634  
 Сноу (Snow C. P.) 470  
 Соболев Г. А. 791, 792, 814  
 Соболев Н. Н. 412, 413, 709, 713, 714  
 Соколов В. А. 769, 878  
 Соколова Н. Д. 742  
 Соммер (Sommer A.) 709—712, 740, 743  
 Спейсер (Spicer W. M.) 935, 936  
 Спеддинг (Spedding F. H.) 773, 943  
 Спейсер (Speiser R.) 709, 741, 802  
 Спенсер (Spencer H. M.) 530, 536, 726, 727, 935, 936, 941, 1015  
 Спинкс (Spinks J. W. T.) 296, 350, 595  
 Спиридонов В. П. 710, 711, 791, 792, 814, 928  
 Спокс (Spokes G. N.) 460, 617  
 Спотц (Spotz E. L.) 1000, 1007, 1008, 1018, 1020  
 Спрингалл (Springall H. D.) 481  
 Срирамамурти (Sreeramamurty K.) 405  
 Стайл (Style D. W. G.) 277, 315  
 Стал (Stahl R. F.) 551, 552, 585  
 Сталл (Stull D. R.) 136, 137, 148, 242, 243, 259, 275, 330, 420, 421, 425, 469, 474, 590, 675, 683, 718, 730, 762, 793, 798, 816, 820, 821, 845—847, 870, 880, 900, 903—907, 914, 929, 934, 935  
 Стамм (Stamm E.) 430  
 Стамм (Stamm R. F.) 653  
 Стампер (Stamper J. G.) 246  
 Стапитанонда (Sthapitanonda P.) 739, 749, 785, 807, 828, 829  
 Статс (Staats P. A.) 205, 206, 463  
 Стаут (Stout J. W.) 222  
 Стейвли (Staveley L. A. K.) 1018  
 Стейджмен (Stegman G.) 737, 738  
 Степанов Б. И. 57, 445, 517, 520, 521, 523, 531, 535, 536, 760—762, 793, 814, 815, 977  
 Стерзер (Sterzer F.) 507  
 Стивенс (Stevens D. S.) 172, 173  
 Стивенсон (Stephenson C. C.) 221, 282, 334, 335, 392, 429  
 Стивенсон (Stephenson C. V.) 388, 477  
 Стивенсон (Stevenson D. P.) 328, 419—421, 425—429, 430, 435, 476, 477, 494, 527—531, 535, 536, 569, 628, 629, 653, 658  
 Стимсон (Stimson H. F.) 231  
 Стиси (Steacie E. W. R.) 486, 628, 630  
 Стойчев (Stoicheff B. P.) 181, 183—186, 188, 351, 454, 462, 493, 494, 557, 559—562, 640, 643, 644, 648, 649  
 Сток (Stock A.) 430, 656, 657, 673  
 Стокмейер (Stockmayer W. H.) 222, 319, 334, 335, 537, 992, 1007, 1015  
 Стокр (Stokr J.) 466  
 Стонер (Stoner E. C.) 945  
 Стосик (Stosick A. J.) 412, 414  
 Стоун (Stone R. W.) 886, 887  
 Стоханова М. С. 885  
 Страндберг (Strandberg M. W. P.) 65, 203, 462, 463  
 Стратерс (Struthers J. D.) 852  
 Страттон (Stratton R. F.) 464  
 Стрейли (Straley J. W.) 503, 504  
 Стрелков П. Г. 141, 525, 681, 727, 770, 878, 906, 935, 943  
 Стрипп (Stripp K. F.) 113, 335  
 Стромингер (Strominger D.) 949  
 Стронг (Strong J.) 198, 454, 471  
 Стронг (Strong M.) 704  
 Струтт (Strutt R. J.) 636  
 Ступоченко Е. В. 379—381, 383—385  
 Стэр (Stair A. T.) 326  
 Стюарт (Stewart W. B.) 509, 510  
 Сугавара (Sugawara S.) 1016, 1018

- Сукчек (Suczek F.) 391  
Сундарам (Sundaram S.) 391, 620, 672, 762  
Суэйн (Swain R. C.) 875  
Сычев В. В. 1008  
Сю (Sue P.) 433
- Таварис (Tavares Y.) 328  
Тагиров Р. Б. 211  
Тайлер (Tyler J. K.) 600  
Тайлер (Tyler W. W.) 477, 478  
Такаmine (Takamine T.) 395, 485  
Такахаси (Takahashi T.) 783  
Такума (Takuma H.) 570  
Талли (Talley R. M.) 293—295, 596  
Талмейер (Thalmayer C. E.) 883, 884, 909, 913  
Тальрозе В. Л. 157, 630  
Тамару (Tamaru S.) 398  
Танака (Tanaka C.) 498  
Танака (Tanaka T.) 212, 214, 234, 235, 924  
Танака (Tanaka Y.) 166, 313, 314, 350, 352, 353, 360, 362, 363, 395, 448—450, 482, 485  
Таннер (Tanner C. C.) 1019, 1020  
Таннер (Tanner H. G.) 1016  
Таннер (Tanner K. N.) 371  
Тарасов В. В. 138, 140  
Татевский В. М. 67, 159, 452, 456, 585, 587, 607—609, 612, 614, 615, 619, 620, 631, 633, 646, 670—672, 701, 702, 706—708, 710, 711, 714, 716, 717, 734, 760, 789, 804, 864—867, 898, 975, 976  
Таунс (Townes Ch. H.) 57, 65, 67, 214, 216, 283, 376, 415, 645  
Твердовский И. П. 187, 188  
Тейлор (Taylor F. R.) 314  
Тейлор (Taylor J. H.) 198, 369, 454, 471  
Тейлор (Taylor N. W.) 739, 741  
Тейлор (Taylor R. C.) 208, 209, 505, 506, 1015  
Тейлор (Taylor W. J.) 710  
Тейт (Tate J. T.) 235  
Теллер (Teller E.) 59, 370, 392, 491, 495  
Темпл (Temple R. B.) 505, 507, 512, 532, 533, 537  
Темплтон (Templeton L.) 658  
Теребеси (Terebesi L.) 783  
Тернбулл (Turnbull D.) 1013  
Террес (Terres E.) 656, 657  
Тетенбаум (Tetenbaum S. J.) 643  
Тиган (Teegan J. P.) 324  
Тидуэлл (Tidwell E. D.) 297, 369, 370, 374, 375, 454  
Тидуэлл (Tidwell M.) 270, 463, 596, 597, 644, 645, 654  
Тил (Teal G. K.) 183—187  
Тил (Thiel M. V.) 366, 371  
Тиличев М. Д. 135, 137  
Тимофеев Б. И. 739, 747  
Тимрот Д. Л. 1008  
Тулукиан (Touloukian Y.) 136  
Тихинский Г. Ф. 807  
Тодд (Todd B. J.) 737, 738  
Тодд (Todd S. S.) 684, 694, 822, 933  
Тодос (Thodos G.) 1026  
Тозер (Tozer B. A.) 179  
Толман (Tolman R. C.) 79  
Томас (Thomaes G.) 1015  
Томас (Thomas M. A.) 493, 494  
Томас (Thomas N.) 394  
Томас (Thomas R. B.) 1005  
Томас (Thomas T. R.) 498, 510  
Томас (Thomas W. J. O.) 645—647, 1020, 1021  
Томлин (Tomlin D. H.) 848  
Томпсон (Thompson H. W.) 295—298, 300, 358, 359, 369, 370, 391, 392, 465, 475—477, 489, 493, 496—499, 505, 507, 512, 532, 533, 537, 557, 559, 560, 562, 563, 566, 567, 569, 570, 572—576, 582, 583, 598, 642, 645, 648, 653  
Томпсон (Thompson J. W.) 321, 376, 494, 672, 716  
Томпсон (Thompson M.) 855, 856  
Томпсон (Thompson W. E.) 460, 475  
Томсен (Thomsen J.) 160, 265, 306, 307, 341, 396, 398, 434, 435, 481, 545, 546, 548, 553, 589, 594, 604, 655, 656, 659, 691, 693, 746, 747, 908, 940  
Томсен (Thomsen J. S.) 954, 955  
Тоннис (Toennies J. P.) 394  
Топли (Topley B.) 426  
Торберн (Thorburn R.) 395  
Торгесон (Torgeson D. R.) 827  
Торкингтон (Torkington P.) 94, 563, 566, 567, 569, 570, 572, 573, 575, 576, 584  
Торн (Thorn R. J.) 482—484, 774, 938—940  
Торп (Thorpe T. E.) 1009  
Тоулс (Tolles W. M.) 326  
Травис (Travis N.) 861  
Трамбаруло Р. (Trambarulo R.) 67, 174, 376, 502, 503, 643  
Трауц (Trautz M.) 221  
Тредуэлл (Treadwell W. D.) 783, 913  
Трейнин (Treinin A.) 245  
Треш (Thrush B. A.) 367, 395, 606, 614, 665, 667, 701, 704, 705, 787, 811  
Трис (Trees R. E.) 787  
Тришка (Trischka J. W.) 863, 872  
Тронч (Troitzsch H.) 683  
Тронстад (Tronstad L.) 231  
Тротман-Диккенсон (Trotman-Dickenson A. F.) 628, 632  
Труст (Troost L.) 693, 737, 738, 747  
Трюшо (Truchot C.) 691  
Тумс (Tombs N. C.) 687, 688  
Тунницкий Л. Н. 667, 702, 789, 790, 804, 806  
Турпен (Tourpain L.) 1009  
Тхьягараджан (Thyagarajan G.) 425  
Тюлин В. И. 456, 612, 614, 615, 619, 620, 670—672
- Уагман (Wagman D. D.) 176, 192, 221, 265, 266, 276, 289, 309, 329, 330, 332—336, 339, 340, 381, 384, 470, 473, 602—604, 714, 719, 723—726, 728, 730, 740, 742, 874, 904, 907, 1010  
Уайз (Wise H.) 246, 728  
Уайт (White D.) 542, 708—712, 723—725, 736, 740, 741, 743, 744, 1009, 1019  
Уайт (White J. L.) 136  
Уайт (White J. U.) 315  
Уайтингам (Whittingham G.) 315  
Уаллауэр (Wallauer H.) 400  
Уенторф (Wentorf R. H.) 730  
Уиб (Wiebe R.) 79, 303, 304, 1019  
Уиггинс (Wiggins T. A.) 370, 500, 502, 503, 598, 640, 642, 644  
Уигман (Weegman E.) 340  
Уикс (Weeks J. F.) 1000, 1012, 1015—1017  
Уилкинс (Wilkins R. L.) 718—720, 723, 872, 873  
Уилкинсон (Wilkinson G. R.) 298, 375  
Уилкинсон (Wilkinson K. L.) 801  
Уилкинсон (Wilkinson M. K.) 1007  
Уилкинсон (Wilkinson P. G.) 200, 350—354, 562, 598  
Уилкинсон (Wilkinson V. J.) 1016  
Уилкс (Wilkes G. B.) 821  
Уильмхурст (Wilmshurst B.) 545, 546  
Уильмхурст (Wilmshurst J. K.) 419, 428, 435  
Уинслоу (Winslow G. H.) 482—484  
Уинтер (Winter E.) 467, 624—626  
Уитл (Whittle E.) 244, 245

- Уит (Witte W. P.) 765, 767, 779, 781  
 Уиффин (Wiffin A. C.) 223  
 Улер (Uhler H. S.) 638  
 Улер (Uhler U.) 665, 810, 811, 924, 925  
 Уоддингтон (Waddington G.) 309, 550  
 Уоддингтон (Waddington T. C.) 395  
 Уодсо (Wadsö J.) 913  
 Уокер (Walker B. E.) 769, 904  
 Уокер (Walker M. K.) 176, 212  
 Уокер (Walker W. C.) 396  
 Уолдрон (Waldron J. D.) 628  
 Уолкотт (Wolcott N. M.) 933, 943  
 Уоллес (Wallace J. I.) 264, 265  
 Уоллес (Wallace L.) 213  
 Уоллес (Wallace W. E.) 820, 905, 909, 913  
 Уолли (Whalley E.) 1020, 1021  
 Уолш (Walsh A. D.) 67, 211, 233, 253, 318, 324, 357, 360, 366, 368—372, 376, 407, 456, 460, 462, 562, 598, 610, 614, 616, 645, 714, 760  
 Уолш (Walsh E. N.) 417  
 Уолш (Walsh P. N.) 708—712, 736, 740, 741, 743  
 Уорд (Ward J. J.) 261, 386, 623, 624, 720, 721, 764  
 Уорд (Ward N. E.) 415, 498, 503, 510, 511  
 Уоррен (Warren J. W.) 628, 629, 634, 658  
 Уорсон (Warsop P. A.) 376  
 Уорхерст (Warhurst E.) 244, 245  
 Уотс (Watts H. M.) 783  
 Уотсон (Watson W. W.) 349, 351, 356, 789  
 Урей (Wray K. L.) 246  
 Утида (Uchida J.) 251  
 Уэда (Ueda Y.) 884, 888  
 Уэймер (Weimer H. R.) 1011  
 Уэйсман (Weissman H. B.) 500, 530, 542  
 Уэйсс (Weiss J.) 233  
 Уэксберг (Weclisberg R.) 486  
 Уэлин (Whalen J. J.) 653  
 Уэллер (Weller W. W.) 771  
 Уэлш (Walsh E. N.) 428, 429, 493, 494  
 Уэлш (Welsh H. L.) 374, 493, 494, 498, 499, 503, 510, 511, 557—561, 597  
 Уэлш (Welch J. E.) 687, 688  
 Уэнтинк (Wentink T. J.) 640, 642  
 Уэрли (Worley R. E.) 395  
 Уэст (West C. A.) 412  
 Уэст (West E. D.) 309, 769  
 Уэст (West J. R.) 309, 1010  
 Уэстенберг (Westenberg A. A.) 648  
 Уэстерлунд (Westerlund H.) 637, 654  
 Уэстон (Weston R. E.) 367  
 Уэструм (Westrum E. F.) 429, 683, 729, 730, 828, 906  
 Уэтерли (Weatherly T. L.) 507
- Фаверо (Favero P.) 464, 574  
 Фазолино (Fasolino L. G.) 883, 884, 909, 913  
 Фано (Fano L.) 136, 563, 570, 571, 1008  
 Фарбер (Farber M.) 301, 395  
 Фаркас (Farkas L.) 773  
 Фармер (Former J. B.) 548, 553, 555, 632, 634  
 Фаст (Fast J. D.) 382  
 Фаулер (Fowler A.) 311, 365, 366, 636, 757, 758  
 Фаулер (Fowler C. A.) 789, 813  
 Фаулер Р. 69, 74  
 Фауст (Faust G. T.) 432  
 Фаянс (Fajans K.) 480  
 Федорова Н. И. 354  
 Фейзер (Feiser J.) 941, 942  
 Фельдман (Feldman T.) 493, 494, 557—561, 597  
 Фенлон (Fenlon P. F.) 530  
 Феннер (Fenner C. N.) 683
- Феннинг (Fenning R. W.) 223, 397, 485  
 Ферби (Furby E.) 801  
 Фергусон (Ferguson R. C.) 327  
 Феригл (Ferigle S. M.) 504  
 Ферлегер (Verleger H.) 293—296, 298—300, 311, 403—405  
 Ферми (Fermi E.) 73, 74  
 Фехер (Feher F.) 208—210  
 Фиалков Я. А. 274  
 Фиккетт (Fickett W.) 192, 221, 222, 381, 384, 468, 470, 473, 479  
 Филатова Н. Н. 585, 587  
 Филлер (Filler A. S.) 759, 766  
 Филлипс (Phillips J. G.) 441, 443, 444, 484, 638  
 Филлипс (Phillips L. F.) 289  
 Филлипс (Phillips N. E.) 821  
 Финбак (Finbak C.) 496  
 Финк (Fink J. L.) 1012  
 Финкельнбург (Finkelnburg W.) 264  
 Финли (Finley G. R.) 746  
 Фирсова Л. П. 688, 689, 741, 941, 942  
 Фист (Feast M. W.) 168, 172, 360, 362  
 Фитцнер (Fitzner O.) 305, 907  
 Фишер (Fischer J.) 940  
 Фишер (Fischer W.) 434, 435, 771, 783, 801, 807  
 Фланнаган (Flannagan G. M.) 530, 536, 1015  
 Флейшер (Fleischer J.) 538  
 Флетчер (Fletcher W. H.) 316, 317, 334  
 Флод (Flod H.) 231  
 Флорент (Florent R.) 364  
 Флюбахер (Flubacher P.) 681  
 Фогг (Fogg P. G. T.) 1016, 1018  
 Фокс (Fox J. H. P.) 993  
 Фомичев Е. Н. 681, 682, 684, 729, 769, 799, 800  
 Фонер (Foner S. N.) 211, 233, 235, 236, 398  
 Фонтан 335  
 Фонтана (Fontana B. J.) 232  
 Форкран (Forcrand M. R.) 549, 881, 884, 885  
 Форнерис (Forneris R.) 271, 504  
 Форсайт (Forsythe W. R.) 935  
 Фосетт (Fawcett F. S.) 647  
 Фостер (Foster J. M.) 610  
 Фостер (Foster L. M.) 765, 767, 781  
 Фоффани (Foffani A.) 465  
 Франдсен (Frandsen M.) 402, 413, 426  
 Франк (Franck E. U.) 245, 1009  
 Франк (Frank A.) 525  
 Франкевич Е. Л. 157, 630  
 Франкель (Frankel W.) 784  
 Франклин (Franklin J. L.) 247, 344, 397  
 Франс (France W. L.) 454  
 Франсис (Francis P. G.) 1016, 1017  
 Франсуа (François F.) 416, 427, 505, 507—509, 514, 515, 519, 521  
 Фредерик (Frederick K.) 288  
 Фредриксон (Fredrickson W. R.) 790, 806  
 Фрей (Frey H. M.) 628  
 Фрей (Frey M. B.) 276  
 Фрейденаберг (Freudenberg K.) 221  
 Фрейзер (Fraser L.) 288  
 Фрейтаг (Freitag W. O.) 646  
 Фрерикс (Frerichs R.) 173  
 Фрид (Fried F.) 940  
 Фридберг (Friedberg S. A.) 820, 933  
 Фридерих (Friderich E.) 730  
 Фридман (Friedman A. S.) 96, 205, 221, 222, 225, 228, 229, 332, 333, 337, 653, 654  
 Фрикке (Fricke R.) 805  
 Фриман (Freeman N. K.) 572  
 Фристром (Fristrom R. M.) 328

- Фриц (Friz H.) 246, 266  
 Фрост (Frost D. C.) 395  
 Фрост А. В. 86, 135, 137, 234, 468, 524, 582, 585, 587, 602, 603, 612, 619, 623, 625, 626  
 Фрум (Froome K. D.) 954  
 Фудзиока (Fujioka V.) 185  
 Функе (Funke G. W.) 364, 595  
 Фурукава (Furukawa G. T.) 141, 584, 588, 769  
 Фюзон (Fuson N.) 203, 204
- Хаббард (Hubbard D.) 729  
 Хаббард (Hubbard W. N.) 378, 398  
 Хабелл (Hubbel J. H.) 1008  
 Хабер (Haber F.) 233, 398  
 Хабер (Haber G.) 211  
 Хагструм (Hagstrum H. D.) 179, 395, 396, 482  
 Хадсон (Hudson D. E.) 773  
 Хадсон (Hudson R. L.) 211, 233, 235, 236, 398  
 Халлетт (Hallett N. C.) 769, 905  
 Халм (Hulme R. E.) 1009  
 Халфорд (Halford J. C.) 619  
 Халфорд (Halford J. O.) 525  
 Хальверсон (Halsverson F.) 653  
 Хамбли (Hambly J.) 1009  
 Хамфри (Humphrey G. L.) 684, 688, 694, 939  
 Хамфрис (Humphreys C. J.) 212  
 Хамфрис (Humphreys R. F.) 789  
 Хандамирова Н. Э. 805  
 Ханкс (Hanks P. A.) 1016  
 Ханслер (Hansler R. L.) 295, 297, 299  
 Ханст (Hanst P. L.) 314  
 Хант (Hunt G. R.) 327, 328, 600  
 Хар (Haar D.) 43  
 Хар (Haar L.) 96, 177, 196, 205, 221, 222, 225, 228, 229, 239, 240, 243, 332, 333, 336, 337, 381—385, 653, 654  
 Харанатх (Haranath P. B. V.) 253, 271, 279, 281—283  
 Хараш (Kharasch M. S.) 159, 544, 545, 549, 590, 591, 659  
 Харви (Harvey A.) 787, 788, 860—862  
 Харви (Harvey K. B.) 208, 211  
 Харди (Hardy J. D.) 297, 374  
 Харитонов 864, 866  
 Хармони (Harmoni M. D.) 372  
 Харпер (Harper D. P.) 486  
 Харрингтон (Harrington R. E.) 813, 814  
 Харт (Hart R. W.) 209  
 Хартек (Hartek P.) 940  
 Хартли (Hartley K.) 545, 546  
 Хартманн (Hartmann H.) 823, 824, 848, 851, 855, 879  
 Хаслам (Haslam R. N. H.) 596  
 Хассель (Hassel O.) 496  
 Хасси (Hussey M. A.) 261, 386, 623, 624, 720, 721, 764  
 Хатчер (Hatcher J. B.) 570  
 Хау (Howe L. L.) 181, 183, 184, 194  
 Хаук (Houk N. B.) 350, 351  
 Хаупт (Haupt R. F.) 392  
 Хаус (Hause C. D.) 297, 358, 359  
 Хаусон (Howson E.) 754  
 Хаустон (Houston W. V.) 140, 456, 557, 562  
 Хауэлл (Howell H. G.) 409, 636, 637, 925  
 Хафман (Huffman E. O.) 435  
 Хафман (Huffman J. K.) 861  
 Хафман (Huffmann E. H.) 824, 828  
 Хафман (Huffmann H. M.) 398  
 Хафф (Huff V. M.) 135, 137, 175, 190, 241, 242, 260, 261, 301, 302, 379, 467, 718, 719, 721, 724, 726, 730, 762, 764, 770, 864, 869, 871, 872, 946
- Хачкурузов Г. А. 65, 68, 96—99, 120, 121, 187, 188, 197—200, 202, 204, 205, 208, 210, 220, 222, 229, 239, 240, 315, 319, 332, 334, 408, 429, 430, 490, 543—545, 547, 549, 551, 553, 606, 864  
 Хашли (Hushley W.) 704, 705, 746  
 Хвостенко В. И. 194  
 Хеблер (Haebler H.) 784  
 Хедберг (Hedberg K. H.) 174, 256—258  
 Хедли 1018  
 Хедфельд (Hedfeld K.) 197  
 Хейзе (Heise M.) 760—762, 765, 767, 781  
 Хейзлер (Haeusler C.) 295, 297  
 Хейкок (Heycok C. T.) 489  
 Хейл (Hale J. B.) 321, 465, 494, 672, 716  
 Хейл (Hale I. B.) 376  
 Хейман (Hamann S. D.) 309, 1005, 1010, 1015, 1016, 1019  
 Хейман (Hayman C.) 870, 827  
 Хеймгартнер (Heimgartner R.) 760, 782, 783  
 Хеймпсон (Hampson G.) 412, 414  
 Хейнс (Haines R. L.) 632  
 Хейнс (Heins C. J.) 1019  
 Хейрлингер (Heurlinger T.) 638  
 Хейс (Hayes E. T.) 934  
 Хекстер (Hexter R. M.) 504  
 Хельмхольц (Helmholtz) 244  
 Хендри (Hendrie J. M.) 395  
 Хендрикс (Hendricks S. B.) 411, 412, 432  
 Хеннелли (Hennelly E. F.) 849, 856  
 Хенрик (Henrich L. R.) 194  
 Хербиг (Herbig G. H.) 924  
 Херд (Hurd D. F.) 1010  
 Херст (Hurst D. G.) 495  
 Херцог (Herczog A.) 168  
 Хершфельд (Herzfeld C. M.) 353  
 Херш (Hersch H. N.) 728, 729  
 Хершфельдер (Hirschfelder J. O.) 959, 995, 1000, 1003, 1004, 1007—1012, 1015—1018  
 Хеттнер (Hettner G.) 241, 257  
 Хёрбе (Hörbe R.) 941, 942  
 Хиббен (Hibben J. H.) 492, 499, 500, 502, 503, 519, 568, 578  
 Хибберт (Hibbert C. J.) 993  
 Хигсон (Higson G. J.) 748  
 Хигути (Higuchi J.) 619  
 Хикки (Hickey C.) 288  
 Хикс (Hicks H. C.) 79  
 Хикс (Hicks W. T.) 314, 442  
 Хилденбранд (Hildenbrand D. L.) 273, 275, 276, 527, 528, 569, 585, 586  
 Хилзенрат (Hilsenrath J.) 136, 137, 381  
 Хилл (Hill E.) 50  
 Хилл (Hill R. W.) 797  
 Хилл (Hill W. L.) 432  
 Хилтон (Hilton A. R.) 241  
 Хинке (Hincke W. B.) 784  
 Хиппл (Hipple J. A.) 628, 629  
 Хирота (Hirota E.) 209, 212  
 Хлебникова В. Н. 391, 392  
 Хоган (Hogan M. E.) 790, 806  
 Ходеев Ю. С. 740, 889, 910  
 Ходж (Hoge H. J.) 136  
 Ходжинс (Hodgins J. W.) 632  
 Ходлер (Hodler A.) 480  
 Ходченков А. Н. 928  
 Хоз (Howes J.) 1019  
 Хок (Hoch M.) 483, 776, 939  
 Хокинс (Howkins N. J.) 271  
 Холборн (Holborn L.) 992, 1007, 1010, 1020  
 Холден (Holden R. B.) 802

- Холл (Hall N. A.) 1007, 1010, 1011  
Холланд (Holland C.) 435  
Холландер (Hollander J. M.) 949  
Холленберг (Hollenberg J. L.) 568, 569, 585  
Холли (Holley Ch. E.) 777, 824, 849  
Холмс (Holmes W.) 288  
Хольст (Holst G.) 1012  
Хольст (Holst W.) 754—756, 758  
Хониг (Honig A.) 864, 866, 867, 898  
Хониг (Honig R. E.) 483, 685—687, 774  
Хопфилд (Hopfield J. J.) 172, 200  
Хорд (Hoard J. L.) 728  
Хориэ (Horie T.) 924  
Хорнбек (Hornbeck G. A.) 212—214, 234, 235, 459, 460  
Хорниг (Hornig D. F.) 246, 394, 673  
Хорнле (Hörnle R.) 687, 688  
Хоровиц (Horowitz M.) 935  
Хорсфелл (Horsfall R. B.) 216, 702, 741  
Хоу (Hou Y. C.) 1009  
Хоутон (Houghton G.) 1013  
Хофмейстер (Hoffmeister F.) 553  
Хубер (Huber E. J.) 777, 824, 849  
Хульдт (Huldt L.) 824, 825, 850, 851, 854, 857  
Хультин (Hulthén E.) 283, 290, 754  
Хультин (Hultin M.) 839—841  
Хуммель (Hummel C.) 688  
Хуммель (Hummel L. E.) 565, 571, 579, 580, 581  
Хьюго (Hugo T. J.) 447, 449, 756, 757  
Хьюз (Hughes A. M.) 398  
Хьюз (Hughes R. H.) 174, 505, 506  
Хьюз (Hughes V.) 897, 898  
Хюттинг (Hütting G. F.) 879
- Цейдлер (Zeidler W.) 903**  
Цейзе (Zeise H.) 136, 137, 148, 193, 226, 242, 243, 259—261, 272, 273, 284, 285, 287, 302—304, 313, 329, 330, 332, 335, 338, 383, 389, 390, 420, 421, 424, 425, 427—429, 469, 475, 522, 529—533, 535, 536, 587, 623—626, 650—654, 680, 765, 767, 870  
Цеймер (Zeumer H.) 342  
Целлер (Zeller E. E.) 780—782  
Цепляева А. В. 731, 732, 773, 823  
Цзай (Tsai P. M.) 353  
Циглер (Ziegler L.) 1009  
Циглер (Ziegler R.) 595  
Циклис Д. С. 1012  
Цимм (Zimm B. H.) 910  
Цитлов (Zietlow J. P.) 507, 508, 532  
Цубои (Tsuboi M.) 375  
Цященко Ю. П. 503
- Чайлдс (Childs W. H. J.) 353—356, 493**  
Чаллакомбе (Challacombe C. N.) 218  
Чапман (Chapman A. T.) 330, 383, 384  
Чарнли (Charnley T.) 431, 434, 435  
Чеймберлин (Chamberlain J. W.) 171, 212—214  
Ченг (Cheng W. C.) 290, 291  
Чентри (Chantry G. W.) 614, 670  
Ченцова Л. Г. 160  
Чернобаев Д. О. 221  
Черный (Cerný C.) 524, 527, 529, 531, 680  
Чертон (Cherton R.) 630  
Чеховской В. Я. 770  
Чжан (Chang T. S.) 498, 499  
Чжэн (Cheung H.) 504  
Чжэнь (Chen L. H.) 1014  
Чикконе (Cicccone A.) 787  
Чин (Chin D.) 207, 208  
Чипман (Chipman J.) 339, 682
- Чукреев Н. Я. 802  
Чулановский В. М. 350, 351, 445  
Чупка (Чурка W. A.) 483, 484, 629, 689, 690, 708, 732, 734, 740, 743, 744, 753, 774, 803, 824, 853, 856, 857, 868, 872, 874, 881, 882, 885, 908—911, 928, 938—940
- Шавлов (Schawlow A. L.) 57, 65, 67, 376**  
Шалл (Shull E. R.) 500—502, 509, 557, 559, 598  
Шамб У. 207, 209, 210, 231  
Шамовский Л. М. 160  
Шамп (Schamp H. W.) 1015  
Шаретт (Charette J.) 557  
Шарки (Sharkey W. H.) 600  
Шарма (Sharma D.) 643—645, 653, 753, 758  
Шаффер (Shaffer W. H.) 596, 597  
Шац (Schatz P. N.) 372, 376, 673  
Шашков Ю. М. 743  
Шварц (Szwarc M.) 157, 394, 398, 481, 551, 630, 632, 634, 635  
Шварц (Schwartz O.) 693  
Швендеман (Schwendeman R. H.) 496  
Шверс (Schwers F.) 681, 845, 935  
Швите (Schwiete H. E.) 688  
Шевельков В. Ф. 452  
Шейб (Scheib W.) 557, 701  
Шейл (Scheil E.) 480  
Шейндлин А. Е. 770, 1008, 1009  
Шеллер (Scheller K.) 653  
Шелтон (Shelton R. D.) 316, 317, 334  
Шемонаева А. М. 742  
Шенк (Schenk P. W.) 233, 309, 320  
Шеперд (Shepherd G. G.) 597  
Шеппард (Sheppard N.) 713  
Шер (Scheer M. D.) 735, 736, 739—741  
Шербо (Sherbaugh A. H.) 463, 506, 576  
Шерер (Scherer J. R.) 573  
Шеридан (Sheridan J.) 376, 416, 417, 505—507, 600, 647  
Шерли (Shirley D. A.) 285, 288, 879  
Шерман (Sherman R. H.) 303  
Шефер (Schäfer H.) 655, 687, 688, 692, 693  
Шефер (Schäfer K.) 1007, 1013, 1018  
Шефер (Schäfer R.) 690  
Шефферс (Scheffers H.) 880  
Шик (Schick H. L.) 661, 669, 677, 679  
Шимицу (Schimizu T.) 570  
Ширер (Shearer J. N.) 370, 598  
Шиссель (Schissel P. O.) 732, 773, 776  
Шифрин Ф. Ш. 53, 313, 315  
Шифф (Schiff H. J.) 632  
Шиффер (Schiffer J.) 552, 592—593  
Ши-Ченг Ли (Shin-Chang Li) 488  
Шишокин В. П. 805  
Шлапп (Schlapp R.) 50  
Шлаттер (Schlatter C.) 1009  
Шлингер (Schlinger W. G.) 1011  
Шмид (Schmid R.) 173, 358, 360, 362, 445—447, 449, 450, 482  
Шмидт (Schmidt A.) 290, 291  
Шмидт (Schmidt P.) 689, 824, 849  
Шмидт Н. Е. 769, 878  
Шмиц (Schmitz H.) 245, 254, 265, 266, 907  
Шнейдер (Schneider A.) 777, 823  
Шнейдер (Schneider B.) 466, 671, 673, 680  
Шнейдер (Schneider R.) 823, 824, 848, 851, 855, 879  
Шнейдер (Schneider W. G.) 1010, 1013, 1014, 1017, 1019—1021  
Шомейт (Shomate C. H.) 145, 824, 828, 876, 877  
Шон (Schoen C.) 459, 460

- Шон (Schoen L. J.) 486, 487  
Шонмейкер (Schoenmaker R. C.) 908  
Шорыгин 569  
Шоттки (Schottky H.) 936  
Шоу (Shaw J. H.) 197—199, 358, 359  
Шоуан (Shawan E. N.) 925  
Шпальтофф (Spalthoff W.) 1009  
Шпейдель (Speidel H.) 687  
Шпильрайн Э. Э. 1008  
Шпольский Э. В. 32  
Шпонер (Sponer H.) 43, 158, 271, 318, 370, 491, 562  
Шрёдер (Schröder E.) 525, 727  
Шрёдер (Schroeder R.) 158, 633, 687  
Шривер (Schryver L. A.) 180  
Штакельберг (Stackelberg M.) 742, 744  
Штамрейх (Stammreich H.) 252, 268, 271, 328, 504  
Штегмюллер (Stegmüller H.) 307  
Штейн (Stein G.) 245  
Штейнле (Steinle H.) 479  
Штерретт (Sterrett K. F.) 820  
Штехер С. М. 591  
Штоль (Stoll E. K.) 823  
Штрмейер (Strohmeier W.) 1009  
Шулер (Schüler H.) 214—216, 219  
Шульц (Schulz H.) 886, 889, 908, 912  
Шульц (Schultz J. F.) 412, 432  
Шульц (Schultz J. W.) 648  
Шульце (Schulze A.) 682  
Шуман (Schuman R.) 801  
Шумахер (Schumacher H. J.) 241, 245, 255, 257, 264—266, 907  
Шумейкер (Schomaker V.) 174, 241, 282, 376, 377, 419, 507  
Шуп (Shupe L. E.) 1007, 1010, 1013  
Шупп (Schupp W.) 339  
Шурклифф (Schurcliff W. A.) 636—638  
Шусмит (Schoosmith J.) 610, 613, 617  
Шэн (Sheng H. Y.) 374  
Шютте (Schütte R.) 549, 691, 694  
Шютца (Schütza H.) 277, 305, 659
- Щукарев С. А.** 856
- Эбель (Ebel F.) 433  
Эбельхарт (Ebelhardt W. H.) 290, 291  
Эберс (Ebers E. S.) 462  
Эванс (Evans E. L.) 138, 143, 144, 146, 148, 154, 155, 157, 160, 479, 480, 731, 771, 801, 846, 848, 934, 936  
Эванс (Evans J. C.) 466, 569, 575, 640  
Эванс (Evans M. G.) 244, 245  
Эванс (Evans W. H.) 239, 241—243, 247, 260, 261, 265, 266, 271, 273, 274, 276, 284—287, 289, 309, 329, 330, 332—336, 339, 340, 714, 719, 723—726, 728, 730, 740, 742, 869, 870, 874, 880, 900, 904, 905, 907, 911, 1010  
Эванстон (Evanston J. J.) 988, 1018  
Эвинг (Ewing G. E.) 460, 475  
Эггерс (Eggers D. F.) 648  
Эггерсглюс (Eggersgless W.) 737, 738  
Эделсон (Edelson D.) 326  
Эджелл (Edgell W. F.) 501, 506, 507, 518, 529—531, 533—536, 539, 540, 542, 566—568  
Эджертон (Egerton A. C.) 823, 1008  
Эджертон (Egerton A. C. G.) 940  
Эдзе (Edse R.) 233, 234  
Эдуардс (Edwards H. D.) 415  
Эдуардс (Edwards J. W.) 937, 938  
Эдуардс (Edwards R. K.) 677, 688  
Эдуардс (Edwards T. H.) 498  
Эйзенштадт (Eisenstadt M.) 886, 888, 908, 910—912
- Эйкен (Eucken A.) 326, 338, 525, 528, 537, 538, 560, 603, 727, 772, 848, 1009, 1011, 1017  
Эйлер (Euler J.) 479  
Эйнсли (Aynsley E. E.) 647  
Эйнштейн (Einstein A.) 138, 139  
Эйренс (Aherens H.) 326  
Эйринг Г. 211  
Эйхенауэр (Eichenauer W.) 878  
Эк (Eck H.) 1019  
Эккер (Ecker G.) 75  
Экман (Eckman J. R.) 340  
Экштейн (Eckstein B. H.) 737, 738  
Элверум (Elverum G. W.) 261, 274, 286, 287, 301  
Эллиотт (Elliott A.) 251—253  
Эллисон (Ellison F. O.) 398  
Элсуэрт (Ellsworth V. M.) 172  
Эльбе Г. 234  
Эльсен (Oelsen W.) 682, 768, 935  
Эмблер (Ambler H. R.) 397, 1011  
Эми (Amy J. W.) 567, 568  
Эммет (Emmet P. H.) 412, 432  
Эмшвиллер (Emschwiller G.) 569  
Энгелке (Engelke J. L.) 485  
Эпстейн (Epstein L. F.) 993, 1019  
Эрвей (Erway N. D.) 802  
Эрдёш (Erdős E.) 524, 527, 529, 531, 680  
Эрикссон (Erickson W. G.) 1013  
Эрикссон (Eriksson G.) 754  
Эрикссон (Eriksson K. B. S.) 346, 348, 379  
Эрландссон (Erlandsson G.) 463  
Эрман Л. (Herman L.) 168, 170, 171, 350, 351  
Эрман Р. (Herman R. C.) 170, 171, 212—214, 218, 350, 351, 452  
Эрранс (Herranz J.) 502  
Эруин (Irwin G. R.) 680, 861  
Эрхард (Erhard K. H. L.) 942  
Эрэметсэ (Erämettä O.) 309  
Эстерман (Esterman J.) 820, 933  
Эстман (Eastman D. P.) 644  
Этьен (Oetjen R. A.) 295, 297, 299, 415  
Эхольм (Oeholm L. W.) 398  
Эш (Esch U.) 823
- Юberman (Jüberman O.)** 434, 435  
Юди (Udy M. C.) 479  
Юдин Б. Ф. 288, 490, 543—545, 547, 549, 551, 553  
Юлдашева В. М. 742  
Юльте (Ultee C. J.) 566, 567  
Юнгерс (Jungers J. C.) 557  
Юнгман В. С. 79, 96, 97, 121, 218, 377  
Юри (Urey H. C.) 74, 184, 193, 234, 302—304  
Юрков Г. Н. 92, 93, 96, 99  
Юрса (Jursa A. S.) 352  
Юсти (Justi E.) 193, 221, 524, 525, 529, 532, 535, 537, 582, 583, 603
- Якис (Jakes J.)** 727  
Якобсон (Jacobson R.) 874, 904, 907  
Яковлева А. В. 403  
Якубович А. Я. 600  
Якутин В. И. 667  
Ямагучи (Yamaguchi A.) 377  
Ян (Jahn H. A.) 59  
Ян (Jahn S.) 180  
Яо (Yao J. T.) 454  
Яргер (Yarger F. L.) 213, 394  
Ярославский Н. Г. 791  
Яух 844, 847

## ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К I И II ТОМАМ СПРАВОЧНИКА

| Вещество                                | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|---|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|   | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| Al (т., ж.)                             | —                       | 767—769                   | 772—773,785              | —                       | 638—639                           | —                        | —                                |
| Al (газ)                                | 751—752                 | 762—763                   | 772—773,785              | 1025                    | 640—641                           | 841, 855, 869            | —                                |
| Al <sup>+</sup> (газ)                   | 752                     | 762—763                   | 774, 785                 | —                       | 642—643                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| Al <sub>2</sub> (газ)                   | 753, 755                | 763                       | 774, 785                 | —                       | 644—645                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlCl (газ)                              | 755,757—758             | 763—765                   | 781—782,785              | —                       | 662—663                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlCl <sub>2</sub> (газ)                 | 759—760                 | 766—767                   | 782—783,785              | —                       | 664—665                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlCl <sub>3</sub> (т., ж.)              | —                       | 768, 771                  | 783, 785                 | —                       | 666                               | —                        | —                                |
| AlCl <sub>3</sub> (газ)                 | 759,761—762             | 766—767                   | 783—785                  | 1025                    | 668—669                           | 842, 855, 869, 882       | —                                |
| AlF (газ)                               | 755—757                 | 763—765                   | 778—780,785              | —                       | 654—655                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlF <sub>2</sub> (газ)                  | 759—760                 | 766—767                   | 780, 785                 | —                       | 656—657                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlF <sub>3</sub> (т., ж.)               | —                       | 768,770—771               | 780, 785                 | —                       | 658                               | —                        | —                                |
| AlF <sub>3</sub> (газ)                  | 759—761                 | 766—767                   | 780—781,785              | 1025                    | 660—661                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlH (газ)                               | 754—756                 | 763—764                   | 778, 785                 | —                       | 652—653                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| AlN (т., ж.)                            | —                       | 768,771—772               | 784—785                  | —                       | 670—671                           | —                        | —                                |
| AlN (газ)                               | 755, 758                | 763                       | 784—785                  | 1025                    | 672—673                           | 842, 855, 869, 882       | —                                |
| AlO (газ)                               | 753—755                 | 763—764                   | 774—775,785              | —                       | 646—647                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| Al <sub>2</sub> O (газ)                 | 758—760                 | 766                       | 775—776,785              | —                       | 648—649                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т., ж.) | —                       | 768—770                   | 776—777,785              | —                       | 650—651                           | —                        | —                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (газ)    | —                       | —                         | 777—778,785              | 1025                    | —                                 | —                        | —                                |
| Ar (газ)                                | 945                     | 945                       | —                        | 1006,1020, 1021,1023    | 116—117                           | 831, 845, 859            | 903                              |
| B (т., ж.)                              | —                       | 727—729                   | 731—732,748              | —                       | 596—597                           | —                        | —                                |
| B (газ)                                 | 699                     | 718                       | 731—733,748              | 1025                    | 598—599                           | 840, 854, 868            | —                                |
| B <sub>2</sub> (газ)                    | 699—701                 | 718—720                   | 733, 748                 | —                       | 600—601                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| BCl (газ)                               | 700,704—705             | 719—721                   | 746—748                  | —                       | 628—629                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| BCl <sub>2</sub> (газ)                  | 714—715                 | 722, 726                  | 747—748                  | —                       | 630—631                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| BCl <sub>3</sub> (газ)                  | 715, 717                | 722,726—727               | 747—748                  | 1006,1019, 1025         | 632—633                           | 841, 855, 869, 882       | 916                              |

| Вещество                               | I том                   |                           |                            |                         | II том                            |                          |                                  |
|--|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|  | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термодинамические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| BF (газ)                               | 700,703—704             | 719—721                   | 745, 748                   | —                       | 620—621                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| BF <sub>2</sub> (газ)                  | 714—715                 | 722, 726                  | 745—746, 748               | —                       | 622—623                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| BF <sub>3</sub> (газ)                  | 715—717                 | 722, 726—727              | 746, 748                   | 1006, 1019, 1025        | 624—625                           | 841, 855, 869, 889       | 916                              |
| BH (газ)                               | 700,702—703             | 719—720                   | 741—742, 748               | —                       | 612—613                           | 841, 854, 868, 881       | —                                |
| BN (т., ж.)                            | —                       | 727, 730                  | 748—749                    | —                       | 634—635                           | —                        | —                                |
| BN (газ)                               | 700,705—706             | 719,721—722               | 748—749                    | —                       | 636—637                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| BO (газ)                               | 700—702                 | 718—720                   | 733—734, 748               | —                       | 602—603                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| BO <sub>2</sub> (газ)                  | 706—707                 | 722—723                   | 734, 748                   | —                       | 604—605                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (газ)    | 707—709                 | 722—724                   | 734—736, 748               | —                       | 606—607                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т., ж.) | —                       | 727,729—730               | 737—739, 748               | —                       | 608—609                           | —                        | —                                |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (газ)    | 709—712                 | 722—724                   | 739—741, 748               | 1025                    | 610—611                           | 841, 854, 868, 881       | —                                |
| Ba (т., ж.)                            | —                       | 845, 847                  | 855, 858                   | —                       | 744—745                           | —                        | —                                |
| Ba (газ)                               | 835—838                 | 842—843                   | 855, 858                   | 1025                    | 746—747                           | 843, 856, 870            | —                                |
| Ba <sup>+</sup> (газ)                  | 838                     | 842—843                   | 855, 858                   | —                       | 748—749                           | 843, 856, 870, 883       | —                                |
| BaO (т., ж.)                           | —                       | 845,847—848               | 855, 858                   | —                       | 750—751                           | —                        | —                                |
| BaO (газ)                              | 839, 842                | 843—844                   | 855—858                    | 1025                    | 752—753                           | 843, 857, 871, 883       | —                                |
| Be (т., ж.)                            | —                       | 797—798                   | 801—802, 808               | —                       | 674—675                           | —                        | —                                |
| Be (газ)                               | 787                     | 793                       | 801—802, 808               | 1025                    | 676—677                           | 842, 855, 869            | —                                |
| BeCl (газ)                             | 788,790—791             | 794—795                   | 806, 808                   | —                       | 690—691                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| BeCl <sub>2</sub> (т., ж.)             | —                       | 797, 800                  | 806—808                    | —                       | 692                               | —                        | —                                |
| BeCl <sub>2</sub> (газ)                | 792—793                 | 796                       | 807—808                    | 1025                    | 694—695                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| BeF (газ)                              | 788—790                 | 794—795                   | 804—805, 808               | —                       | 684—685                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| BeF <sub>2</sub> (т., ж.)              | —                       | 797,799—800               | 805, 808                   | —                       | 686                               | —                        | —                                |
| BeF <sub>2</sub> (газ)                 | 791—792                 | 796                       | 805—806, 808               | 1025                    | 688—689                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| BeH (газ)                              | 788—789                 | 794                       | 803, 808                   | —                       | 682—683                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| BeN (газ)                              | 788, 791                | 794—796                   | 807—808                    | —                       | 696—697                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| BeO (т., ж.)                           | —                       | 797—799                   | 802, 808                   | —                       | 678—679                           | —                        | —                                |
| BeO (газ)                              | 787—788                 | 793—794                   | 802—803, 808               | 1025                    | 680—681                           | 842, 856, 870, 882       | —                                |
| Br (газ)                               | 267                     | 271                       | 275, 278                   | —                       | 160—161                           | 832, 846, 860            | —                                |
| Br <sup>-</sup> (газ)                  | 267—268                 | 272                       | 275, 278                   | —                       | 162—163                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| Br <sub>2</sub> (ж.)                   | —                       | —                         | 275—276, 278               | —                       | —                                 | —                        | —                                |

| Вещество                               | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|--|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|  | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| Br <sub>2</sub> (газ)                  | 268—270                 | 272—273                   | 276, 278                 | 1023                    | 164—165                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| BrCl (газ)                             | 269—271                 | 274                       | 277—278                  | —                       | 176—177                           | 832, 846, 860, 874       | —                                |
| BrF (газ)                              | 269—270                 | 273—274                   | 276—278                  | —                       | 174—175                           | 832, 846, 860, 874       | —                                |
| BrO (газ)                              | 269—270                 | 273                       | 276, 278                 | —                       | 166—167                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| C (алмаз)                              | —                       | 477—481                   | 481, 489                 | —                       | —                                 | —                        | —                                |
| C (графит, ж.)                         | —                       | 477—481                   | 481, 484, 489            | —                       | 314—315                           | —                        | —                                |
| C (газ)                                | 439—440                 | 467                       | 481—484, 489             | 1023                    | 316—319                           | 835, 849, 863            | —                                |
| C <sup>+</sup> (газ)                   | 440—441                 | 468                       | 484, 489                 | —                       | 320—323                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| C <sub>2</sub> (газ)                   | 441—444                 | 468—469                   | 484, 489                 | —                       | 324—325                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| C <sub>3</sub> (газ)                   | 451—453                 | 473—474                   | 484—485, 489             | —                       | 326—327                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| CBr <sub>4</sub> (газ)                 | 493, 496                | 524, 528                  | 555                      | 1017, 1024              | 410—411                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CCl (газ)                              | 608—610                 | 623—625                   | 633—635                  | —                       | 378—379                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CClBr <sub>3</sub> (газ)               | 497, 508—509            | 528, 533—534              | 555                      | 1024                    | 434—435                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CCl <sub>2</sub> (газ)                 | 613, 615—616            | 624—626                   | 634—635                  | —                       | 380—381                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (газ) | 510, 514                | 534, 539                  | 555                      | 1024                    | 432—433                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CCl <sub>3</sub> (газ)                 | 619—620                 | 624—627                   | 634—635                  | —                       | 382—383                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CCl <sub>3</sub> Br (газ)              | 497, 508                | 528, 533—534              | 553—554                  | 1024                    | 430—431                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CCl <sub>4</sub> (газ)                 | 493, 495—496            | 524, 526—528              | 553—554                  | 1017, 1024              | 384—385                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CF (газ)                               | 607—608                 | 623—624                   | 630—631, 635             | —                       | 352—353                           | 836, 849, 863, 877       | —                                |
| CFBr <sub>3</sub> (газ)                | 497, 508                | 528, 533                  | 554                      | 1024                    | 422—423                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CFClBr <sub>2</sub> (газ)              | 515, 521                | 540, 543                  | 554                      | 1024                    | 446—447                           | 838, 851, 865, 879       | —                                |
| CFCl <sub>2</sub> Br (газ)             | 515—521                 | 540, 543                  | 554                      | 1024                    | 444—445                           | 837, 851, 865, 879       | —                                |
| CFCl <sub>3</sub> (газ)                | 497, 507—508            | 528, 532—533              | 552—554                  | 1006, 1017, 1024        | 400—401                           | 837, 850, 864, 878       | 912                              |
| CF <sub>2</sub> (газ)                  | 613—615                 | 624—626                   | 631—632, 635             | —                       | 354—355                           | 836, 849, 863, 877       | —                                |
| CF <sub>2</sub> BrJ (газ)              | 515, 521                | 540—541                   | 554                      | —                       | 470—471                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (газ)  | 510, 513                | 534, 538                  | 554                      | 1024                    | 420—421                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CF <sub>2</sub> ClBr (газ)             | 515, 520—521            | 540—541                   | 554                      | 1024                    | 442—443                           | 837, 851, 865, 879       | —                                |
| CF <sub>2</sub> ClJ (газ)              | 515, 521                | 540—541                   | 554                      | —                       | 468—469                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |

| Вещество                              | I том                   |                           |                            |                         | II том                            |                          |                                  |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                                       | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термодинамические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (газ) | 510, 512—513            | 534, 537—538              | 552, 554                   | 1006, 1017, 1024        | 398—399                           | 837, 850, 864, 878       | 911                              |
| CF <sub>2</sub> J <sub>2</sub> (газ)  | 510, 513—514            | 534, 539                  | 554                        | 1024                    | 458—459                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CF <sub>3</sub> (газ)                 | 619—620                 | 624—627                   | 632—633, 635               | —                       | 356—357                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CF <sub>3</sub> Br (газ)              | 497, 506                | 528, 533                  | 551, 554                   | 1024                    | 418—419                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CF <sub>3</sub> Cl (газ)              | 497, 505—506            | 528, 532—533              | 550—551, 554               | 1017, 1024              | 396—397                           | 836, 850, 864, 878       | —                                |
| CF <sub>3</sub> J (газ)               | 497, 506—507            | 528—533                   | 551—552, 554               | 1024                    | 456—457                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CF <sub>4</sub> (газ)                 | 493—495                 | 524—526                   | 549—550, 554               | 1006, 1017, 1023        | 358—359                           | 836, 850, 864, 877       | 909                              |
| CH (газ)                              | 606—608                 | 623—624                   | 627, 635                   | —                       | 340—341                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| CHBr <sub>3</sub> (газ)               | 497, 503—504            | 528, 531—532              | 548—549, 554               | 1024                    | 416—417                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CHClBr <sub>2</sub> (газ)             | 515, 520                | 540, 543                  | 554                        | 1024                    | 440—441                           | 837, 851, 865, 879       | —                                |
| CHCl <sub>2</sub> Br (газ)            | 515, 519—520            | 540, 543                  | 554                        | 1024                    | 438—439                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CHCl <sub>3</sub> (газ)               | 497, 502—503            | 528, 531                  | 548, 554                   | 1006, 1016, 1017, 1024  | 394—395                           | 836, 850, 864, 878       | 911                              |
| CHF (газ)                             | 613, 615                | 624—626                   | 633, 635                   | —                       | 364—365                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CHFB <sub>2</sub> (газ)               | 515, 519                | 540, 542—543              | 554                        | 1024                    | 428—429                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CHFCIBr (газ)                         | 515, 518—519            | 540—541                   | 554                        | —                       | 448—449                           | 838, 851, 865, 879       | —                                |
| CHFCl <sub>2</sub> (газ)              | 515, 518                | 540, 542                  | 554                        | 1006, 1016              | 408—409                           | 837, 851, 865, 878       | 912                              |
| CHF <sub>2</sub> (газ)                | 620—621                 | 624—627                   | 633, 635                   | —                       | 370—371                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CHF <sub>2</sub> Br (газ)             | 515, 517—518            | 540, 542—543              | 554                        | 1024                    | 426—427                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CHF <sub>2</sub> Cl (газ)             | 515, 517                | 540, 542                  | 554                        | —                       | 406—407                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CHF <sub>2</sub> J (газ)              | 515, 518                | 540, 541                  | 554                        | 1024                    | 462—463                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CHF <sub>3</sub> (газ)                | 497, 501—502            | 528, 531                  | 547—548, 554               | 1016, 1023              | 374—375                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CHJ <sub>3</sub> (газ)                | 497, 504—505            | 528, 532                  | 549, 554                   | 1024                    | 454—455                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CH <sub>2</sub> (газ)                 | 610—613                 | 624—625                   | 627—629, 635               | —                       | 342—343                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| CH <sub>2</sub> BrJ (газ)             | 515—516                 | 540—541                   | 554                        | —                       | 466—467                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (газ) | 510—512                 | 534—536                   | 554                        | —                       | 414—415                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CH <sub>2</sub> CIBr (газ)            | 515—516                 | 540—542                   | 554                        | 1024                    | 436—437                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CH <sub>2</sub> CIJ (газ)             | 515—516                 | 540—541                   | 554                        | —                       | 464—465                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |

| Вещество  | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|---|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|   | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (газ)               | 510—511                 | 534—535                   | 547, 554                 | 1016, 1024              | 392—393                           | 836, 850, 864, 878       | —                                |
| CH <sub>2</sub> F (газ)                             | 620—621                 | 624—627                   | 633, 635                 | —                       | 366—367                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CH <sub>2</sub> FBr (газ)                           | 515—516                 | 540—541                   | 554                      | 1024                    | 424—425                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CH <sub>2</sub> FCI (газ)                           | 514—515                 | 540                       | 554                      | 1024                    | 404—405                           | 837, 851, 865, 878       | —                                |
| CH <sub>2</sub> FJ (газ)                            | 515—516                 | 540—541                   | 554                      | —                       | 460—461                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (газ)                | 509—510                 | 534—535                   | 546—547, 554             | 1023                    | 372—373                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub> (газ)                | 510, 512                | 534, 536—537              | 547, 554                 | 1024                    | 452—453                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CH <sub>3</sub> (газ)                               | 616—620                 | 624—627                   | 629—630, 635             | —                       | 344—345                           | 835, 849, 863, 877       | —                                |
| CH <sub>3</sub> Br (газ)                            | 497, 499—500            | 528, 530                  | 545—546, 554             | 1006, 1016, 1024        | 412—413                           | 837, 851, 865, 878       | 913                              |
| CH <sub>3</sub> Cl (газ)                            | 497—499                 | 528—530                   | 545, 554                 | 1006, 1015, 1016, 1024  | 390—391                           | 836, 850, 864, 877       | 910                              |
| CH <sub>3</sub> F (газ)                             | 496—498                 | 528—529                   | 545, 554                 | 1006, 1015, 1023        | 368—369                           | 836, 850, 864, 877       | 910                              |
| CH <sub>3</sub> J (газ)                             | 497, 500—501            | 528, 530                  | 546, 554                 | 1006, 1016, 1024        | 450—451                           | 838, 851, 865, 879       | 913                              |
| CH <sub>4</sub> (газ)                               | 493—494                 | 524—525                   | 544—545, 554             | 1006, 1014, 1015, 1023  | 346—347                           | 835, 849, 863, 877       | 909                              |
| CN (газ)  | 637—639                 | 649—651                   | 657—660                  | —                       | 478—479                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CO (газ)  | 444—450                 | 469—470                   | 485, 489                 | 1006, 1013, 1023        | 328—331                           | 835, 849, 863, 876       | 908                              |
| CO <sup>+</sup> (газ)                               | 450—451                 | 471                       | 485, 489                 | —                       | 332—335                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| COS (газ)   | 642—643                 | 652                       | 656—657, 660             | 1024                    | 476—477                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CO <sub>2</sub> (газ)                               | 453—456                 | 471—474                   | 486, 489                 | 1006, 1013, 1014, 1023  | 336—337                           | 835, 849, 863, 876       | 908                              |
| CP (газ)  | 637, 639—640            | 649, 651                  | 660                      | —                       | 484—485                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CS (газ)  | 636—638                 | 649—650                   | 654—655, 660             | —                       | 472—473                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| CS <sub>2</sub> (газ)                               | 640—642                 | 651—652                   | 655—656, 660             | 1014, 1024              | 474—475                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (газ)                | 561, 564—565            | 581, 584                  | 593—594                  | —                       | 506—507                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> F (газ)                              | 621—622                 | 624, 627                  | 633, 635                 | —                       | 492—493                           | 838, 852, 866, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> FCI <sub>3</sub> (газ)               | 572, 580—581            | 586, 588                  | 593—594                  | —                       | 518—519                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (газ)                 | 598—601                 | 604                       | 605                      | —                       | 494—495                           | 839, 852, 866, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (газ) | 566, 570—571            | 584—586                   | 593—594                  | —                       | 516—517                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl (газ)              | 572, 579—580            | 586, 588                  | 593—594                  | 1018, 1024              | 514—515                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |

| Вещество  | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|---|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|   | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (газ)                 | 561, 563—564            | 581, 583—584              | 592—594                  | 1018, 1024              | 496—497                           | 839, 852, 866, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H (газ)                              | 621—622                 | 624—625, 627              | 630, 635                 | —                       | 486—487                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> (газ)               | 572, 578—579            | 568, 588                  | 591—592, 594             | 1018                    | 512—513                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> HF (газ)                             | 598—601                 | 604                       | 605                      | —                       | 498—499                           | 839, 852, 866, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> HFCl <sub>2</sub> (газ)              | 572, 578                | 586—588                   | 591, 594                 | —                       | 524—525                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> HF <sub>2</sub> Cl (газ)             | 572, 577—578            | 586—587                   | 591, 594                 | 1018, 1024              | 522—523                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> (газ)                | 572, 577                | 586—587                   | 591, 594                 | —                       | 504—505                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (газ)                 | 595—598                 | 601—604                   | 604—605                  | 1006, 1018, 1019, 1024  | 488—489                           | 838, 852, 866, 880       | 914                              |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (газ) | 566, 568                | 584—586                   | 590—591, 594             | 1018                    | 510—511                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> FCl (газ)             | 572, 576                | 586—587                   | 590, 594                 | —                       | 520—521                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (газ)  | 566—568                 | 585                       | 590, 594                 | 1018, 1024              | 502—503                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (газ)              | 572, 575—576            | 586—587                   | 589, 594                 | —                       | 508—509                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F (газ)               | 572—574                 | 586                       | 589, 594                 | 1018                    | 500—501                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (газ)                 | 557—563                 | 581—583                   | 588—589, 594             | 1006, 1018, 1024        | 490—491                           | 838, 852, 866, 880       | 914                              |
| C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (газ)                 | 648—649                 | 652—653                   | 659—660                  | 1006, 1019, 1024        | 526—527                           | 839, 853, 867, 880       | 915                              |
| C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (газ)                 | 456—458                 | 474—475                   | 486, 489                 | —                       | 338—339                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| Ca (т., ж.)   | —                       | 844—845                   | 848, 858                 | —                       | 724—725                           | —                        | —                                |
| Ca (газ)  | 830—832                 | 842—843                   | 848, 858                 | 1025                    | 726—727                           | 842, 856, 870            | —                                |
| Ca <sup>+</sup> (газ)                               | 832—833                 | 842—843                   | 849, 858                 | —                       | 728—729                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| CaO (т., ж.)  | —                       | 845—846                   | 849, 858                 | —                       | 730—731                           | —                        | —                                |
| CaO (газ)   | 839—841                 | 843—844                   | 849—851, 858             | 1025                    | 732—733                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| Cl (газ)  | 249                     | 258—260                   | 263, 266                 | —                       | 138—139                           | 832, 845, 859            | —                                |
| Cl <sup>-</sup> (газ)                               | 249—250                 | 259—260                   | 263—264, 266             | —                       | 140—141                           | 832, 845, 859, 873       | —                                |
| Cl <sub>2</sub> (газ)                               | 250—253                 | 259—260                   | 264, 266                 | 1009, 1023              | 142—143                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| ClCO (газ)  | 461—462                 | 474—476                   | 488—489                  | —                       | 386—387                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| ClF (газ)   | 253—255                 | 260—261                   | 265—266                  | —                       | 158—159                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| ClO (газ)   | 253—254                 | 260—262                   | 264—266                  | —                       | 144—145                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| ClO <sub>2</sub> (газ)                              | 255—257                 | 262                       | 264—266                  | —                       | 146—147                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |

| Вещество                            | I том                   |                           |                            |                         | II том                            |                          |                                 |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|                                     | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термодинамические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица виральных коэффициентов |
| Cl <sub>2</sub> CO (газ)            | 459, 465—466            | 474, 476—477              | 488—489                    | 1024                    | 388—389                           | 836, 850, 864, 877       | —                               |
| Cl <sub>2</sub> O (газ)             | 257—258                 | 262—263                   | 265—266                    | —                       | 148—149                           | 832, 846, 860, 873       | —                               |
| Cs (т., ж.)                         | —                       | 903, 906—907              | 914                        | —                       | 818                               | —                        | —                               |
| Cs (газ)                            | 895—896                 | 900—901                   | 914                        | 1025                    | 820—821                           | 843, 857, 871            | —                               |
| Cs <sup>+</sup> (газ)               | 896—897                 | 900—901                   | 914                        | —                       | 822—823                           | 843, 857, 871, 884       | —                               |
| D (газ)                             | 182                     | 190—191                   | 193, 195                   | —                       | 80—81                             | 830, 844, 858            | —                               |
| D <sub>2</sub> (газ)                | 186—188                 | 190, 192—193              | 195                        | 1007, 1023              | 82—83                             | 830, 844, 858, 872       | —                               |
| DBr (газ)                           | 296, 299                | 301, 303—304              | 307—308                    | —                       | 170—171                           | 832, 846, 860, 874       | —                               |
| DCl (газ)                           | 296—298                 | 301, 303                  | 306, 308                   | —                       | 152—153                           | 832, 846, 860, 873       | —                               |
| DF (газ)                            | 295—296                 | 301—302                   | 306, 308                   | —                       | 134—135                           | 831, 845, 859, 873       | —                               |
| DJ (газ)                            | 296, 300                | 301, 304                  | 307—308                    | —                       | 188—189                           | 833, 846, 860, 874       | —                               |
| DT (газ)                            | 188—189                 | 190, 193                  | 195                        | 1023                    | 102—103                           | 831, 845, 859, 872       | —                               |
| DTO (газ)                           | 205—206                 | 224—225                   | 231, 237                   | —                       | 110—111                           | 831, 845, 859, 873       | —                               |
| D <sub>2</sub> O (газ)              | 204—205                 | 224—225                   | 231, 237                   | 1023                    | 88—89                             | 831, 844, 858, 872       | —                               |
| D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (газ) | 208—210                 | 226—227                   | 232, 237                   | —                       | 92—93                             | 831, 844, 858, 872       | —                               |
| F (газ)                             | 238                     | 241—242                   | 244, 248                   | —                       | 122—123                           | 831, 845, 859            | —                               |
| F <sup>-</sup> (газ)                | 238                     | 242                       | 244—245, 248               | —                       | 124—125                           | 831, 845, 859, 873       | —                               |
| F <sub>2</sub> (газ)                | 238—240                 | 242—243                   | 245—248                    | 1006, 1009, 1023        | 126—127                           | 831, 845, 859, 873       | 904                             |
| FBO (газ)                           | 707—708                 | 722—724                   | 746, 748                   | —                       | 626—627                           | 841, 855, 869, 882       | —                               |
| FCN (газ)                           | 645—647                 | 654                       | 659—660                    | —                       | 482—483                           | 838, 852, 866, 879       | —                               |
| FCO (газ)                           | 461—462                 | 474—476                   | 487, 489                   | —                       | 360—361                           | 836, 850, 864, 877       | —                               |
| FCICO (газ)                         | 462, 466                | 474, 476—477              | 489                        | —                       | 402—403                           | 837, 850, 864, 878       | —                               |
| FNO (газ)                           | 371, 373                | 388                       | 400—401                    | —                       | 272—273                           | 834, 848, 862, 875       | —                               |
| FO (газ)                            | 240                     | 243—244                   | 247—248                    | —                       | 128—129                           | 831, 845, 859, 873       | —                               |
| F <sub>2</sub> CO (газ)             | 462—463                 | 474, 476—477              | 488—489                    | —                       | 362—363                           | 836, 850, 864, 877       | —                               |
| F <sub>2</sub> O (газ)              | 241                     | 243—244                   | 247—248                    | 1023                    | 130—131                           | 831, 845, 859, 873       | —                               |
| H (газ)                             | —                       | 189—190                   | 193, 195                   | —                       | 44—47                             | 830, 844, 858            | —                               |
| H <sup>1</sup> (газ)                | 181—182                 | 190—191                   | —                          | —                       | 78—79                             | 830, 844, 858            | —                               |

| Вещество                             | I том                   |                           |                            |                         | II том                            |                          |                                  |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                                      | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термодинамические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| H <sup>+</sup> (газ)                 | 182                     | 190—191                   | 194—195                    | —                       | 48—51                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| H <sup>-</sup> (газ)                 | 182                     | 190—191                   | 194—195                    | —                       | 52—55                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| H <sub>2</sub> (газ)                 | 182—184                 | 190—192                   | 194—195                    | 1006, 1007, 1023        | 56—59                             | 830, 844, 858, 872       | 901                              |
| HBO (газ)                            | 707—708                 | 722—724                   | 742, 748                   | —                       | 614—615                           | 841, 854, 868, 882       | —                                |
| HBO <sub>2</sub> (газ)               | 712                     | 722, 725                  | 742—744, 748               | —                       | 616—617                           | 841, 855, 869, 882       | —                                |
| HBr (газ)                            | 296, 298—299            | 301, 303                  | 306—308                    | 1009, 1023              | 168—169                           | 832, 846, 860, 874       | —                                |
| HCN (газ)                            | 643—645                 | 653—654                   | 659—660                    | 1024                    | 480—481                           | 838, 852, 866, 879       | —                                |
| HCO (газ)                            | 458—461                 | 474—476                   | 486—487, 489               | —                       | 348—349                           | 835, 849, 863, 877       | —                                |
| HCl (газ)                            | 295—296                 | 301—303                   | 306, 308                   | 1009, 1023              | 150—151                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| H <sup>1</sup> D (газ)               | 185—186                 | 190, 192—193              | 195                        | 1023                    | 84—85                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| H <sup>1</sup> DO (газ)              | 202—204                 | 224—225                   | 231, 237                   | —                       | 90—91                             | 831, 844, 858, 872       | —                                |
| H <sup>1</sup> DO <sub>2</sub> (газ) | 208, 210—211            | 226—227                   | 232, 237                   | —                       | 94—95                             | 831, 845, 859, 872       | —                                |
| HF (газ)                             | 293—294, 296            | 301—302                   | 305—306, 308               | 1009, 1023              | 132—133                           | 831, 845, 859, 873       | —                                |
| HFCO (газ)                           | 462—465                 | 474, 476—477              | 488—489                    | —                       | 376—377                           | 836, 850, 864, 877       | —                                |
| HJ (газ)                             | 296, 299—300            | 301, 304                  | 307—308                    | 1010, 1023              | 186—187                           | 833, 846, 860, 874       | —                                |
| HNO (газ)                            | 371, 373                | 387—388                   | 399—400                    | —                       | 264—265                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| HOCl (газ)                           | 258                     | 262—263                   | 265—266                    | —                       | 156—157                           | 832, 846, 860, 873       | —                                |
| HO <sub>2</sub> (газ)                | 211—212                 | 227                       | 233, 237                   | —                       | 70—71                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| H <sup>1</sup> T (газ)               | 188—189                 | 190, 193                  | 195                        | —                       | 100—101                           | 831, 845, 859, 872       | —                                |
| H <sup>1</sup> TO (газ)              | 205—206                 | 224—225                   | 231, 237                   | —                       | 108—109                           | 831, 845, 859, 873       | —                                |
| H <sub>2</sub> CO (газ)              | 459, 461—463            | 474, 476                  | 487, 489                   | —                       | 350—351                           | 836, 849, 862, 877       | —                                |
| H <sub>2</sub> O (газ)               | 196—202                 | 220—223                   | 230—231, 237               | 1006, 1008, 1009, 1023  | 72—75                             | 830, 844, 858, 872       | 901                              |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (газ)  | 206—209                 | 225—227                   | 232, 237                   | 1023                    | 76—77                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| H <sub>2</sub> S (газ)               | 321—324                 | 335—337                   | 341—343                    | 1010                    | 212—213                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (газ) | 712—714                 | 722, 725—726              | 744, 748                   | —                       | 618—619                           | 841, 853, 869, 882       | —                                |
| He (газ)                             | 945                     | 945                       | —                          | 1006, 1019, 1023        | 112—113                           | 831, 845, 859            | 902                              |
| Hg (газ)                             | 923—924                 | 929—930                   | 943—944                    | 1019, 1025              | 582—583                           | 840, 854, 868            | —                                |

| Вещество                   | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|----------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                            | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| HgF (газ)                  | 926—927                 | 930—932                   | 943—944                  | —                       | 584—585                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| J (газ)                    | 279                     | 284                       | 288, 291                 | —                       | 178—179                           | 832, 846, 860            | —                                |
| J <sup>-</sup> (газ)       | 279                     | 284—285                   | 288, 291                 | —                       | 180—181                           | 832, 846, 860, 874       | —                                |
| J <sub>2</sub> (газ)       | 279—282                 | 285—286                   | 288—289, 291             | 1009, 1023              | 182—183                           | 832, 846, 860, 874       | —                                |
| JBr (газ)                  | 281, 283—284            | 285, 287                  | 290—291                  | —                       | 196—197                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| JCl (газ)                  | 281—283                 | 285, 287                  | 290—291                  | —                       | 194—195                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| JF (газ)                   | 281—282                 | 285—286                   | 289—291                  | —                       | 192—193                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| JO (газ)                   | 281—282                 | 285—286                   | 289, 291                 | —                       | 184—185                           | 833, 846, 860, 874       | —                                |
| K (т., ж.)                 | —                       | 903, 905                  | 911, 914                 | —                       | 798                               | —                        | —                                |
| K (газ)                    | 893—894                 | 900—901                   | 911, 914                 | 1025                    | 800—801                           | 843, 857, 871            | —                                |
| K <sup>+</sup> (газ)       | 896—897                 | 900—901                   | 911, 914                 | —                       | 802—803                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| KCl (т., ж.)               | —                       | 903, 906                  | 912—914                  | —                       | 808—809                           | —                        | —                                |
| KCl (газ)                  | 898—899                 | 901—902                   | 913—914                  | 1025                    | 810—811                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| KF (т., ж.)                | —                       | 903, 906                  | 911, 914                 | —                       | 804—805                           | —                        | —                                |
| KF (газ)                   | 897—899                 | 901—902                   | 911—912, 914             | 1025                    | 806—807                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| Kr (газ)                   | 945                     | 945                       | —                        | 1006, 1021              | 118—119                           | 831, 845, 859            | 903                              |
| Li (т., ж.)                | —                       | 874—876                   | 879—880, 890             | —                       | 754                               | —                        | —                                |
| Li (газ)                   | 859—860                 | 869                       | 879—880, 890             | 1025                    | 756—757                           | 843, 857, 871            | —                                |
| Li <sup>+</sup> (газ)      | 860                     | 869                       | 880, 890                 | —                       | 758—759                           | 843, 857, 871, 883       | —                                |
| Li <sub>2</sub> (газ)      | 860—862                 | 869—871                   | 880, 890                 | —                       | 760—761                           | 843, 857, 871, 883       | —                                |
| LiCl (т., ж.)              | —                       | 875, 878                  | 888, 890                 | —                       | 780—781                           | —                        | —                                |
| LiCl (газ)                 | 862, 866—867            | 871, 873                  | 889—890                  | 1025                    | 782—783                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| LiF (т., ж.)               | —                       | 875, 877—878              | 885—886, 890             | —                       | 776—777                           | —                        | —                                |
| LiF (газ)                  | 862—866                 | 871, 873                  | 886—888, 890             | 1025                    | 778—779                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| LiH (т., ж.)               | —                       | 875, 877                  | 883, 890                 | —                       | 768                               | —                        | —                                |
| LiH (газ)                  | 862—863                 | 870—871                   | 883, 890                 | 1025                    | 770—771                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| LiO (газ)                  | 862, 867—868            | 871—872                   | 880—881, 890             | —                       | 762—763                           | 843, 857, 871, 883       | —                                |
| LiOH (т., ж.)              | —                       | 875, 877                  | 883—884, 890             | —                       | 772—773                           | —                        | —                                |
| LiOH (газ)                 | 868                     | 873—874                   | 884—885, 890             | 1025                    | 774—775                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| Li <sub>2</sub> O (т., ж.) | —                       | 875—877                   | 881, 890                 | —                       | 764—765                           | —                        | —                                |
| Li <sub>2</sub> O (газ)    | 868                     | 873—874                   | 881—883, 890             | 1025                    | 766—767                           | 843, 857, 871, 883       | —                                |

| Вещество                            | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                                     | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| Mg (т., ж.)                         | —                       | 820—821                   | 823—824, 829             | —                       | 698                               | —                        | —                                |
| Mg (газ)                            | 809—810                 | 816                       | 823—824, 829             | 1025                    | 700—701                           | 842, 856, 870            | —                                |
| Mg <sup>+</sup> (газ)               | 810                     | 816                       | 824, 829                 | —                       | 702—703                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgCl (газ)                          | 812—814                 | 817—818                   | 827—829                  | —                       | 716—717                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgCl <sub>2</sub> (т., ж.)          | —                       | 820, 822—823              | 828—829                  | —                       | 718—719                           | —                        | —                                |
| MgCl <sub>2</sub> (газ)             | 815—816                 | 819                       | 828—829                  | 1025                    | 720—721                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgF (газ)                           | 812—813                 | 817—818                   | 825—827, 829             | —                       | 710—711                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgF <sub>2</sub> (т., ж.)           | —                       | 820, 822                  | 827, 829                 | —                       | 712—713                           | —                        | —                                |
| MgF <sub>2</sub> (газ)              | 814—815                 | 819                       | 827, 829                 | 1025                    | 714—715                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgH (газ)                           | 811—813                 | 817—818                   | 825, 829                 | —                       | 708—709                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgN (газ)                           | 812, 814                | 817—819                   | 828—829                  | —                       | 722—723                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| MgO (т., ж.)                        | —                       | 820—822                   | 824, 829                 | —                       | 704—705                           | —                        | —                                |
| MgO (газ)                           | 810—812                 | 816—817                   | 824—825, 829             | 1025                    | 706—707                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| N (газ)                             | 346—348                 | 379                       | 393, 400                 | —                       | 226—229                           | 833, 847, 861            | —                                |
| N <sup>+</sup> (газ)                | 348—349                 | 379—380                   | 393—394, 400             | —                       | 230—233                           | 833, 847, 861, 875       | —                                |
| N <sub>2</sub> (газ)                | 349—353                 | 380—382                   | 394—395, 400             | 1006, 1010, 1011, 1023  | 234—237                           | 833, 847, 861, 875       | 906                              |
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (газ)   | 353—356                 | 382—383                   | 395, 400                 | —                       | 238—241                           | 834, 847, 861, 875       | —                                |
| N <sub>3</sub> (газ)                | 366—367                 | 387—388                   | 395, 400                 | —                       | 242—243                           | 834, 847, 861, 875       | —                                |
| NF (газ)                            | 365                     | 386—387                   | 399—400                  | —                       | 266—267                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| NF <sub>2</sub> (газ)               | 372                     | 388                       | 399—400                  | —                       | 268—269                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| NF <sub>3</sub> (газ)               | 376                     | 388—389                   | 400                      | 1013, 1023              | 270—271                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| NH (газ)                            | 363—365                 | 385—386                   | 397—398, 400             | —                       | 256—257                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| NH <sub>2</sub> (газ)               | 370—372                 | 387—388                   | 398, 400                 | —                       | 258—259                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| NH <sub>3</sub> (газ)               | 373—376                 | 390—392                   | 398, 400                 | 1006, 1012, 1013, 1023  | 260—261                           | 834, 848, 862, 875       | 907                              |
| NO (газ)                            | 357—362                 | 383—384                   | 395—396, 400             | 1006, 1011, 1023        | 244—247                           | 834, 847, 861, 875       | 906                              |
| NO <sup>+</sup> (газ)               | 362—363                 | 385                       | 396—397, 400             | —                       | 248—251                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| NO <sub>2</sub> (газ)               | 367—369                 | 388—389                   | 397, 400                 | 1023                    | 252—253                           | 834, 847, 862, 875       | —                                |
| NS (газ)                            | 365—366                 | 386—387                   | 400—401                  | —                       | 274—275                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (газ) | 376—378                 | 392—393                   | 398, 400                 | 1023                    | 262—263                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |

| Вещество                          | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                                   | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| N <sub>2</sub> O (газ)            | 369—370                 | 388, 390                  | 397, 400                 | 1006, 1011, 1023        | 254—255                           | 834, 848, 862, 875       | 907                              |
| Na (т., ж.)                       | —                       | 903—904                   | 907, 914                 | —                       | 784                               | —                        | —                                |
| Na (газ)                          | 892—893                 | 900—901                   | 907, 914                 | 1025                    | 786—787                           | 843, 857, 871            | —                                |
| Na <sup>+</sup> (газ)             | 896—897                 | 900—901                   | 907, 914                 | —                       | 788—789                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| NaCl (т., ж.)                     | —                       | 903, 905                  | 909, 914                 | —                       | 794—795                           | —                        | —                                |
| NaCl (газ)                        | 898—899                 | 901—902                   | 910—911, 914             | 1025                    | 796—797                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| NaF (т., ж.)                      | —                       | 903—904                   | 907—908, 914             | —                       | 790—791                           | —                        | —                                |
| NaF (газ)                         | 897—899                 | 901—902                   | 908—909, 914             | 1025                    | 792—793                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| Ne (газ)                          | 945                     | 945                       | —                        | 1006, 1019, 1020, 1023  | 114—115                           | 831, 845, 859            | 902                              |
| O (газ)                           | 163—165                 | 174—175                   | 178, 180                 | —                       | 24—27                             | 830, 844, 858            | —                                |
| O <sup>+</sup> (газ)              | 166                     | 175                       | 178, 180                 | —                       | 28—31                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| O <sup>-</sup> (газ)              | 166                     | 175                       | 178—180                  | —                       | 32—33                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| O <sub>2</sub> (газ)              | 166—171                 | 175—177                   | 179—180                  | 1006, 1007, 1023        | 34—37                             | 830, 844, 858, 872       | 900                              |
| O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (газ) | 171—173                 | 177                       | 180                      | —                       | 38—41                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| O <sub>3</sub> (газ)              | 173—174                 | 177—178                   | 180                      | 1006, 1007, 1023        | 42—43                             | 830, 844, 858, 872       | 900                              |
| OD (газ)                          | 215—217                 | 229                       | 235, 237                 | —                       | 86—87                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| OH (газ)                          | 212—215                 | 227—229                   | 233—235, 237             | —                       | 60—63                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| OH <sup>+</sup> (газ)             | 217—219                 | 230                       | 235—237                  | —                       | 64—67                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| OH <sup>-</sup> (газ)             | 218—219                 | 229—230                   | 236—237                  | —                       | 68—69                             | 830, 844, 858, 872       | —                                |
| OT (газ)                          | 217                     | 229                       | 235, 237                 | —                       | 104—105                           | 831, 845, 859, 873       | —                                |
| P (газ)                           | 403                     | 420                       | 429, 436                 | 1023                    | 276—277                           | 834, 848, 862            | —                                |
| P <sub>2</sub> (газ)              | 403—405                 | 420—421                   | 430, 436                 | —                       | 278—279                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| P <sub>4</sub> (газ)              | 410—411                 | 424—425                   | 430, 436                 | —                       | 280—281                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| PCl (газ)                         | 408—409                 | 421—423                   | 434—436                  | —                       | 302—303                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| PCl <sub>3</sub> (газ)            | 414—416                 | 424, 427—428              | 434—436                  | —                       | 304—305                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| PCl <sub>5</sub> (газ)            | 417—419                 | 424, 428                  | 434—436                  | —                       | 306—307                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| PF (газ)                          | 408—409                 | 421—423                   | 432—433, 436             | —                       | 292—293                           | 835, 848, 862, 876       | —                                |
| PF <sub>2</sub> (газ)             | 414                     | 424—426                   | 433, 436                 | —                       | 294—295                           | 835, 848, 862, 876       | —                                |
| PF <sub>3</sub> (газ)             | 414—416                 | 424, 426—427              | 433, 436                 | 1023                    | 296—297                           | 835, 848, 862, 876       | —                                |

| Вещество                             | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                                      | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| PF <sub>5</sub> (газ)                | 417—419                 | 424—427                   | 433, 436                 | —                       | 298—299                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| PH (газ)                             | 407—409                 | 421—422                   | 432, 436                 | —                       | 290—291                           | 834, 848, 862, 876       | —                                |
| PN (газ)                             | 408, 410                | 421, 423—424              | 435—436                  | —                       | 312—313                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| PO (газ)                             | 404—407                 | 421—422                   | 430—431, 436             | —                       | 282—283                           | 834, 848, 862, 875       | —                                |
| POCl <sub>3</sub> (газ)              | 414, 416—417            | 424, 428—429              | 435—436                  | —                       | 308—309                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| POF <sub>3</sub> (газ)               | 414, 416—417            | 424, 427                  | 433, 436                 | —                       | 300—301                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| PS (газ)                             | 408—410                 | 421, 423                  | 435—436                  | —                       | 310—311                           | 835, 849, 863, 876       | —                                |
| P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (газ)  | 411—412                 | 424—425                   | 431, 436                 | —                       | 284—285                           | 834, 848, 862, 876       | —                                |
| P <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (газ)  | 411—413                 | 424—426                   | 431—432, 436             | —                       | 286—287                           | 834, 848, 862, 876       | —                                |
| P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (газ) | 411, 413—414            | 424, 426                  | 432, 436                 | —                       | 288—289                           | 834, 848, 862, 876       | —                                |
| Pb (т., ж.)                          | —                       | 933—935                   | 940, 944                 | —                       | 568—569                           | —                        | —                                |
| Pb (газ)                             | 923                     | 929—930                   | 940, 944                 | 1024                    | 570—571                           | 840, 854, 868            | —                                |
| PbF (газ)                            | 925—927                 | 930—932                   | 942, 944                 | —                       | 576—577                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| PbF <sub>2</sub> (т., ж.)            | —                       | 933, 936—937              | 942—944                  | —                       | 578                               | —                        | —                                |
| PbF <sub>2</sub> (газ)               | 928                     | 932                       | 943—944                  | 1025                    | 580—581                           | 840, 854, 868—881        | —                                |
| PbO (т., ж.)                         | —                       | 933, 935—936              | 940—941, 944             | —                       | 572                               | —                        | —                                |
| PbO (газ)                            | 925—926                 | 930—931                   | 941—942, 944             | 1024                    | 574—576                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| Rb (т., ж.)                          | —                       | 903, 906—907              | 914                      | —                       | 812                               | —                        | —                                |
| Rb (газ)                             | 894—895                 | 900—901                   | 914                      | 1025                    | 814—815                           | 843, 857, 871            | —                                |
| Rb <sup>+</sup> (газ)                | 896—897                 | 900—901                   | 914                      | —                       | 816—817                           | 843, 857, 871, 884       | —                                |
| S (газ)                              | 310—311                 | 329                       | 339, 343                 | 1010, 1023              | 198—199                           | 833, 847, 861            | —                                |
| S <sub>2</sub> (газ)                 | 312—314                 | 329—331                   | 339, 343                 | 1010                    | 200—201                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| SF (газ)                             | 312, 316                | 331, 333                  | 342—343                  | —                       | 214—215                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| SF <sub>2</sub> (газ)                | 324—325                 | 337                       | 342—343                  | —                       | 216—217                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| SF <sub>4</sub> (газ)                | 324—326                 | 337                       | 343                      | 1023                    | 218—219                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| SF <sub>6</sub> (газ)                | 324, 326—327            | 337—338                   | 343—344                  | 1006, 1023              | 220—221                           | 833, 847, 861, 875       | 905                              |
| SH (газ)                             | 312, 315—316            | 331—333                   | 341, 343                 | —                       | 210—211                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| SO (газ)                             | 312, 314—315            | 331—332                   | 339—340, 343             | —                       | 202—203                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| SOF <sub>2</sub> (газ)               | 324, 327                | 337—338                   | 343—344                  | —                       | 222—223                           | 833, 847, 861, 875       | —                                |

| Вещество                             | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                  |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|                                      | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица вириальных коэффициентов |
| SO <sub>2</sub> (газ)                | 316—318                 | 333—334                   | 340, 343                 | 1006, 1010, 1023        | 204—205                           | 833, 847, 861, 874       | 905                              |
| SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (газ) | 324, 327—328            | 337—338                   | 340, 343                 | —                       | 224—225                           | 833, 847, 861, 875       | —                                |
| SO <sub>3</sub> (газ)                | 318—320                 | 335, 337                  | 343—344                  | 1023                    | 206—207                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| S <sub>2</sub> O (газ)               | 320—321                 | 334—335, 337              | 341, 343                 | —                       | 208—209                           | 833, 847, 861, 874       | —                                |
| Si (т., ж.)                          | —                       | 681—683                   | 685, 696                 | —                       | 528—529                           | —                        | —                                |
| Si (газ)                             | 662                     | 675                       | 685—687, 696             | 1024                    | 530—531                           | 839, 853, 867            | —                                |
| Si <sub>2</sub> (газ)                | 663—664                 | 676—677                   | 687, 696                 | —                       | 532—533                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| SiC (т.)                             | —                       | 682, 684—685              | 694, 696                 | —                       | 560—561                           | —                        | —                                |
| SiC (газ)                            | 664, 668—669            | 676—677                   | 694—696                  | 1024                    | 562—563                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| SiC <sub>2</sub> (газ)               | 669, 673—674            | 679, 681                  | 695—696                  | —                       | 564—565                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| SiCl (газ)                           | 664, 667                | 676, 678—679              | 692, 696                 | —                       | 550—551                           | 840, 853, 867, 881       | —                                |
| SiCl <sub>2</sub> (газ)              | 669—671                 | 679—680                   | 692—693, 696             | —                       | 552—553                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| SiCl <sub>3</sub> (газ)              | 669, 672                | 679—680                   | 693, 696                 | —                       | 554—555                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| SiCl <sub>4</sub> (газ)              | 669, 673                | 679—681                   | 693, 696                 | 1024                    | 556—557                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| SiF (газ)                            | 664, 666—667            | 676, 678—679              | 690—691, 696             | —                       | 542—543                           | 839, 853, 867, 881       | —                                |
| SiF <sub>2</sub> (газ)               | 669—670                 | 679—680                   | 691, 696                 | —                       | 544—545                           | 839, 853, 867, 881       | —                                |
| SiF <sub>3</sub> (газ)               | 669, 671                | 679—680                   | 691, 696                 | —                       | 546—547                           | 840, 853, 867, 881       | —                                |
| SiF <sub>4</sub> (газ)               | 669, 672—673            | 679—681                   | 691—692, 696             | 1006, 1019, 1024        | 548—549                           | 840, 853, 867, 881       | 915                              |
| SiH (газ)                            | 664—666                 | 676—678                   | 690, 696                 | —                       | 540—541                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| SiN (газ)                            | 664, 667—668            | 676—677                   | 693—694, 696             | —                       | 558—559                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| SiO (газ)                            | 663—665                 | 676—677                   | 687—688, 696             | —                       | 534—535                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| SiO <sub>2</sub> (т., ж.)            | —                       | 682—684                   | 688—689, 696             | —                       | 536—537                           | —                        | —                                |
| SiO <sub>2</sub> (газ)               | 669                     | 679                       | 689—690, 696             | 1024                    | 538—539                           | 839, 853, 867, 880       | —                                |
| Si <sub>2</sub> C (газ)              | 669, 674—675            | 679, 681                  | 695—696                  | —                       | 566—567                           | 840, 854, 868, 881       | —                                |
| Sr (т., ж.)                          | —                       | 845—846                   | 851, 858                 | —                       | 734—735                           | —                        | —                                |
| Sr (газ)                             | 833—835                 | 842—843                   | 851, 858                 | 1025                    | 736—737                           | 842, 856, 870            | —                                |
| Sr <sup>+</sup> (газ)                | 835                     | 842—843                   | 852, 858                 | —                       | 738—739                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |
| SrO (т., ж.)                         | —                       | 845—846                   | 852, 858                 | —                       | 740—741                           | —                        | —                                |
| SrO (газ)                            | 839, 841                | 843—844                   | 852—855, 858             | 1025                    | 742—743                           | 842, 856, 870, 883       | —                                |

| Вещество                  | I том                   |                           |                          |                         | II том                            |                          |                                 |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|                           | Молекулярные постоянные | Термодинамические функции | Термохимические величины | Свойства реальных газов | Таблица термодинамических свойств | Интерполяционные формулы | Таблица виральных коэффициентов |
| T (газ)                   | 182                     | 190—191                   | 193, 195                 | —                       | 96—97                             | 831, 845, 859            | —                               |
| T <sub>2</sub> (газ)      | 188—189                 | 190, 193                  | 195                      | 1023                    | 98—99                             | 831, 845, 859, 872       | —                               |
| TBr (газ)                 | 296, 299                | 301, 303—304              | 307—308                  | —                       | 172—173                           | 832, 846, 860, 874       | —                               |
| TCI (газ)                 | 296, 298                | 301, 303                  | 306, 308                 | —                       | 154—155                           | 832, 846, 860, 873       | —                               |
| TF (газ)                  | 295—296                 | 301—302                   | 306, 308                 | —                       | 136—137                           | 832, 845, 859, 873       | —                               |
| TJ (газ)                  | 296, 300                | 301, 304                  | 307—308                  | —                       | 190—191                           | 833, 847, 861, 874       | —                               |
| T <sub>2</sub> O (газ)    | 205—206                 | 224—225                   | 231, 237                 | —                       | 106—107                           | 831, 845, 859, 873       | —                               |
| Xe (газ)                  | 945                     | 945                       | —                        | 1006, 1021              | 120—121                           | 831, 845, 859            | 904                             |
| Zr (т., ж.)               | —                       | 933—934                   | 937—938, 944             | —                       | 586—587                           | —                        | —                               |
| Zr (газ)                  | 916—923                 | 928—929                   | 937—938, 944             | 1025                    | 588—589                           | 840, 854, 868            | —                               |
| ZrO (газ)                 | 924—926                 | 930                       | 938, 944                 | —                       | 590—591                           | 840, 854, 868, 881       | —                               |
| ZrO <sub>2</sub> (т., ж.) | —                       | 933—934                   | 938—939, 944             | —                       | 592—593                           | —                        | —                               |
| ZrO <sub>2</sub> (газ)    | 927—928                 | 932                       | 939—940, 944             | 1025                    | 594—595                           | 840, 854, 868, 881       | —                               |

*Лев Вениаминович Гурвич, Георгий Акопович Хачкурузов,  
Вадим Андреевич Медведев, Инесса Вениаминовна Вейц,  
Георгий Андреевич Бергман, Владимир Степанович Юнгман,  
Нина Петровна Ртищева, Лидия Федоровна Куратова,  
Георгий Николаевич Юрков, Амалия Абрамовна Кане,  
Борис Федорович Юдин, Борис Исидорович Броунштейн,  
Виктор Феодосеевич Байбуз, Валерий Александрович Квливидзе,  
Евгений Александрович Прозоровский, Борис Александрович Воробьев*

**Термодинамические свойства индивидуальных веществ**

**Т. I**

*Утверждено к печати  
Институтом горючих ископаемых  
Академии наук СССР*

Редактор издательства *К. П. Гуров*. Художник *В. Ф. Ишутин*  
Технический редактор *В. Г. Лаут*

РИСО АН СССР №220-71В. Сдано в набор 17/1-1962 г.  
Подписано к печати 10/VII 1962 г. Формат 84×108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 72,75;  
усл. печ. л. 119,31. Уч.-издат. л. 103,3. Тираж 4000 экз. Т-08029. Изд. № 36.  
Тип. зак. № 73

*Цена 9 руб. 90 коп. за два тома*

Издательство Академии наук СССР, Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография Издательства АН СССР, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

83004