

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

В. П. Колесов

Обобщены данные по термохимии галогензамещенных метана. На основе анализа литературы и принятых в последние годы значений «ключевых» величин выбраны наиболее надежные значения энталпий образования для 17 соединений. Рассмотрены возможности современных методов приближенного расчета для оценки энталпий образования галогензамещенных метана. Рекомендованы значения энталпий образования всех 70 галогензамещенных метана и оценена их достоверность.

Библиография — 111 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1145
II. Методы определения энталпий образования галогензамещенных метана	1147
III. Ключевые величины и единицы измерения	1150
IV. Анализ экспериментальных данных по термохимии галогензамещенных метана и выбор рекомендуемых значений энталпий образования	1150
V. Методы приближенной оценки энталпий образования галогензамещенных метана	1157
VI. Оценка энталпий образования	1158
VII. Заключение	1164

I. ВВЕДЕНИЕ

Большое значение галогенорганических соединений в современной химии и технологии определяется их широким и быстро возрастающим применением. Особенно важное место среди этих веществ принадлежит галогензамещенным низших алифатических углеводородов, в частности, метана.

Термохимия галогензамещенных метана представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Теоретический интерес связан со специфическим влиянием последовательного введения атомов галогенов на энергетические свойства молекулы, что проявляется, например, в необычных термохимических закономерностях^{1, 2}. Практический интерес определяется прежде всего необходимостью использования термодинамических расчетов для технических целей.

Между тем термохимия галогензамещенных метана до сих пор изучена недостаточно, а имеющиеся в литературе данные по энталпиям

образования противоречивы³⁻⁹. Это вызвано прежде всего сложностью экспериментального определения энталпий образования галогенорганических соединений, особенно полизамещенных^{2, 5}. Поэтому, как показывает критический анализ имеющихся данных, надежные значения энталпий образования получены экспериментально лишь для сравнительно небольшого числа галогензамещенных метана. Во многих случаях результаты, полученные разными авторами или разными методами, сильно различаются, и выбор между ними затруднителен. Нередко, располагая одним и тем же набором исходных данных, разные авторы выбирали в качестве «наилучших» значения, различающиеся на 10—15 ккал/моль^{5, 9, 10}. Другой источник противоречий в рекомендуемых значениях энталпий образования связан с необходимостью использования методов приближенного расчета, поскольку из 70 галогензамещенных метана лишь для сравнительно небольшого числа соединений (не более 20) имеются экспериментальные данные.

Так, Юдин и Хачкурузов⁵, пользуясь 17 выбранными ими «опорными» величинами ΔH_f^0 , оценили приближенными методами энталпии образования других галогензамещенных метана. На основе их работы в справочнике³ представлены данные для 46 соединений. Этот справочник до настоящего времени представляет собой наиболее полную сводку термохимических констант в рассматриваемой области. Бернштейн⁹ оценил предложенным им методом энталпии образования 35 соединений состава $\text{CH}_n\text{Cl}_m\text{Br}_p\text{F}_{4-m-n-p}$. Однако оценки энталпий образования приближенными методами допускают еще больший произвол, чем выбор между экспериментальными значениями. Результаты такой оценки всецело зависят как от выбора «опорных» величин ΔH_f^0 , так и от выбора метода оценки. Оценку энталпий образования галогензамещенных метана, выполненную в⁵ и⁹, для некоторых групп соединений нельзя признать удачной. Так, полученные в⁵ значения энталпий образования фторхлорметанов (CH_2FCl , CHFCl_2 и CHF_2Cl) оказались сильно сдвинутыми, главным образом вследствие неправильного выбора «опорных» величин ΔH_f^0 для фторметанов (CH_3F , CH_2F_2 и CHF_3), а также вследствие некритического использования методов расчета¹⁰. В работе Бернштейна⁹ вызывает большие сомнения выбор величины ΔH_f^0 для CBr_4 , которая служит основой для расчета энталпий образования других бромпроизводных.

Вышедшие в последние годы справочные издания^{4, 7, 8, 11} содержат тщательно отобранный материал по энталпиям образования галогензамещенных метана, однако они включают в себя лишь сравнительно небольшое число результатов, полученных опытным путем.

В настоящей статье дана обобщенная сводка данных по энталпиям образования всех 70 галогензамещенных метана. В сжатой форме описаны различные экспериментальные методы и сопоставлены их возможности; рассмотрены сложности, возникающие при исследовании этой группы соединений, и способы их преодоления. Дан анализ экспериментального материала, который для каждого вещества завершается выбором рекомендуемого значения. Рассмотрены закономерности в энталпиях образования галогензамещенных метана. Проанализированы описанные в литературе методы приближенного расчета энталпий образования галогензамещенных метана и их теоретические основы; даны рекомендации по использованию этих методов.

На базе критически отобранных наиболее надежных величин энталпий образования (17 значений), использования методов приближенного расчета в их совокупности, а также обнаруженных закономерностей в ΔH_f^0 рекомендованы значения энталпий образования для

70 галогензамещенных метана. Все рекомендованные значения ΔH_f^0 пересчитаны на основе ключевых величин, принятых в 1972—1975 гг. Международной комиссией КОДАТА^{12, 13}.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

Наиболее универсальный метод определения энталпий образования твердых и жидкого органических соединений основан на измерении их энталпий сгорания в кислороде при повышенном давлении^{14, 15}. Этот метод, разработанный Бертло и известный под названием метода калориметрической бомбы, для очень большого числа органических соединений сравнительно простого состава ($C_nH_dO_cN_d$) является и наиболее надежным. Но в случае галогенорганических веществ его применение связано со значительными затруднениями, которые вызваны в основном сложным составом продуктов сгорания и их высокой коррозионной способностью^{2, 14, 15}. Эти трудности можно преодолеть путем использования вращающихся бомб, вспомогательных веществ восстановителей (в случае хлор- и броморганических соединений) и других усложнений и усовершенствований, внесенных в методику^{14, 15}. В настоящее время при определении энталпии сгорания жидкого и твердых галогенорганических соединений в принципе может быть достигнута точность около $\pm 0,01 \div 0,02\%$, что обычно соответствует определению стандартной энталпии образования с погрешностью, не превышающей нескольких десятых ккал/моль^{14, 15}. Однако такая точность реализуется лишь при соблюдении многих дополнительных условий: высокая чистота исследуемых веществ, быстрое и полное восстановление свободных галогенов до галогенводородов, тщательный анализ бомбового раствора и газообразных продуктов реакции с последующим введением надежно определенных тепловых поправок и т. д. Реальное расхождение результатов, полученных различными авторами, составляет в ряде случаев несколько ккал/моль, и выбор между расходящимися значениями часто не очевиден.

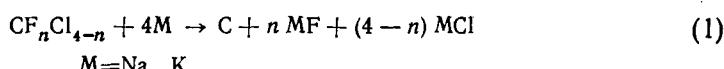
Для газообразных органических соединений успешно применяется метод определения энталпий сгорания в струе кислорода при давлении, близком к атмосферному^{14, 16}. В случае галогензамещенных этот метод применим к соединениям с невысоким содержанием галогена, как правило, к моногалогензамещенным¹⁶. Более сложным является определение энталпии образования газообразных соединений с высоким содержанием галогенов, или же содержащих разные галогены. Их энталпии сгорания также иногда определяют методом сожжения в кислороде в калориметрической бомбе^{2, 17, 18}. В этом случае необходим тщательный анализ продуктов сгорания, поскольку реакция горения газов в бомбе, как правило, не доходит до конца.

Экспериментальные трудности, с которыми приходится сталкиваться при определении энталпий сгорания галогензамещенных метана в кислороде, привели к развитию ряда новых методов, обычно менее универсальных, но дающих определенные преимущества при исследовании отдельных групп соединений. Лахер с сотр. для определения ΔH_f^0 газофазных каталитических реакций сконструировали оригинальный изотермический калориметр компенсационного типа^{14, 19, 20}. Этот калориметр авторы чаще всего использовали для измерения энталпий реакций присоединения по двойной связи (хлорирование, бромирование, гидробромирование и т. д.). Но в некоторых случаях были определены энталпии гидрогенизации галогенорганических соединений с

полным или частичным замещением галогена на водород²¹⁻²³. Эти работы дали возможность рассчитать стандартные энталпии образования отдельных галогенпроизводных алканов, в частности метана.

При определении энталпий газофазных реакций очень большое значение имеет подбор катализатора и условий проведения реакции. Воспроизводимость результатов измерений, как правило, довольно высокая — 0,1÷0,2 ккал/моль. Но в некоторых случаях наблюдаются существенные расхождения с данными, полученными другими методами¹⁶. Так, в случае хлористого метила расхождение составляет около 1 ккал/моль; оно, вероятно, связано с неучтенными систематическими ошибками при определении ΔH° катализитической реакции (например, обусловленными недостаточной инертностью катализатора¹⁶).

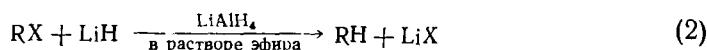
Для определения энталпий образования хлорфторуглеродов, в частности хлорфторметанов, был использован метод²⁴⁻³⁰, основанный на измерении энталпий реакций этих соединений со щелочными металлами:



Эта реакция инициируется электрической дугой, энергию которой, таким образом, необходимо точно измерять. В результате ее обычно образуется аморфный и высокодисперсный углерод. Поскольку энталпия сгорания разных образцов аморфного углерода может различаться, для каждой серии опытов ее целесообразно определять экспериментально. Для предотвращения побочных реакций очень важно добиваться, чтобы при проведении в калориметре реакции (1) исследуемое газообразное вещество прореагировало нацело³¹. Для осуществления контроля за полнотой и однозначностью этой реакции необходимо проводить многочисленные измерения и анализы: измерение давления остаточного газа в бомбе, анализ содержимого бомбы на фтор- и хлор-ион, взвешивание исходного газа, взвешивание щелочного металла, определение количества металла, не вступившего в реакцию. Точность полученных результатов в конечном счете определяется точностью этих измерений и анализов, а также точностью измерения энергии дуги и энталпии сгорания углерода. Определение энталпий реакций с щелочными металлами возможно лишь для ограниченного круга веществ. По точности этот метод значительно уступает методу определения энталпий сгорания в кислороде. Использование его для хлорфторметанов оправдано тем, что для этой группы соединений, как правило, не применимы более точные термохимические методики³¹.

Другие методы еще более специфичны. Применение метода сожжения во фторе, который в последние годы успешно используется для определения энталпий образования фторидов и некоторых других классов соединений, в случае галогензамещенных метана ограничивается определением энталпии образования четырехфтористого углерода^{32, 33}.

Метод, основанный на измерении энталпий реакций восстановления галогензамещенных литийалюминийгидридом, успешно применен для некоторых соединений метанового ряда³⁴. Реакцию восстановления проводят в растворе эфира при избытке гидрида лития. В этих условиях литийалюминийгидрид регенерируется, и реакция может быть представлена уравнением:



где X — галоген (бром или иод). Энタルпии образования LiH , RH и LiX известны, поэтому вычисление энталпии образования RX не встречает затруднений. Этот метод применим главным образом для моногалогенпроизводных. В отдельных случаях для определения энталпий образования галогензамещенных метана измерялись энталпии реакций их термического разложения^{37, 38}. Определение энталпий образования некоторых фторхлорзамещенных метана было выполнено методом взрыва в сферической бомбе^{37, 38}. Три последние методики применимы лишь для небольших групп веществ и еще недостаточно исследованы. Их использование должно сопровождаться особенно тщательным химическим контролем изучаемого процесса.

Кроме описанных выше, известны калориметрические методики, которые применялись лишь в отдельных, исключительных случаях. Их возможности кратко рассмотрены ниже при анализе конкретных литературных данных.

Наряду с прямым измерением в термохимии галогензамещенных метана нередко применяется метод определения энталпии реакций из данных о химическом равновесии. Измерение констант равновесия дает возможность рассчитать изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

или же вычислить энталпию реакции, пользуясь уравнением:

$$\Delta H_T^0 = -RT \ln K_p + T\Delta S_T^0. \quad (3)$$

Расчет ΔH_T^0 реакции по уравнению (3) может быть выполнен двумя способами. Чаще всего ΔH_T^0 вычисляют из температурной зависимости K_p в предположении постоянства величины ΔS_T^0 . Если же значения ΔS_T^0 данной реакции можно вычислить независимым методом, возможен прямой расчет ΔH_T^0 . Последний способ более точен, но он применим лишь в том случае, если для всех участвующих в реакции веществ известны значения энтропии (например, получены расчетом по третьему закону термодинамики).

Вычисление энталпий реакций из данных по равновесиям не всегда приводит к надежным результатам. Необходимым условием успешного применения этого метода являются высокая точность измерения K_p , достижение равновесия во всем исследуемом интервале температур и отсутствие побочных реакций. Особенно важно это при вычислении ΔH_T^0 из температурной зависимости K_p .

В ряде тщательно выполненных в последние годы работ^{39–46} по изучению равновесий с участием галогензамещенных метана благодаря применению чувствительных приборов для измерения давления и концентрации и тщательному изучению условий равновесия в широком диапазоне температур была достигнута высокая точность измерения K_p . По точности расчета ΔH_T^0 некоторые из этих работ успешно конкурируют с измерениями ΔH_T^0 прямыми калориметрическими методами.

Кроме метода равновесий иногда используют и другие некалориметрические методы. Так, в работе⁵ для оценки энталпии образования привлечены результаты экспериментального определения энергий диссоциации связей (например, методом электронных ударов). Однако этот метод значительно уступает по точности описанным выше. Определение энергий диссоциации обычно бывает связано с измерением потенциалов появления и ионизации; точность этих измерений сравнительно невысока (см.⁵, табл. 3). Кроме того, для расчета ΔH_f^0 соединений через энергию диссоциации необходимо знать ΔH_f^0 радикалов; эти ве-

личины также, как правило, не относятся к числу точных. Поэтому расчет ΔH_f^0 через энергию диссоциации целесообразно использовать лишь при отсутствии более точных данных и только в тех случаях, когда достаточно получить хотя бы грубую оценку термохимических величин.

III. КЛЮЧЕВЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для обеспечения взаимной согласованности всех рекомендованных термохимических величин в настоящей статье использована единая система ключевых величин, которая разработана и принята Комитетом по численным данным для науки и техники (КОДАТА). При вычислении энталпии образования галогензамещенных метана использованы следующие ключевые величины ΔH_f^0 , ккал/моль: $-68,315 \pm 0,010$ (H_2O , ж.); $-94,051 \pm 0,031$ (CO_2 , газ); $-80,15 \pm 0,16$ (F_{aq}^-); $-39,933 \pm 0,021$ (Cl_{aq}^-); $-29,039 \pm 0,35$ (Br_{aq}^-); $7,388 \pm 0,026$ (Br_2 , газ); $-8,695 \pm 0,041$ (HBr , газ); $-57,433 \pm 0,015$ (Na_{aq}^+); $-60,271 \pm 0,025$ (K_{aq}^+); $-22,063 \pm 0,031$ (HCl , газ); $6,30 \pm 0,19$ (HI , газ); $14,919 \pm 0,019$ (I_2 , газ)^{12, 13, 47}. Все приведенные в статье величины ΔH_f^0 относятся к стандартному состоянию веществ и 298,15 К.

Наиболее существенное отличие принятой системы ключевых величин от использованных в наиболее распространенных справочных изданиях^{4, 7} состоит в уточнении значения ΔH_f^0 (F_{aq}^-). Остальные величины остались без изменения или изменены очень незначительно.

В ряде случаев для расчета энталпий образования галогензамещенных метана необходимо знать, кроме перечисленных выше, еще и другие величины (энталпии испарения, разбавления и т. д.). Эти вспомогательные величины взяты из справочников^{4, 7} и работ^{48, 49}. При расчете энталпий реакций из констант равновесия были использованы уточненные значения термодинамических функций⁵⁰.

Энталпии образования соединений в подавляющем большинстве термохимических работ выражены в ккал/моль. Для удобства сопоставления результатов эта единица использована и в настоящем обзоре. Однако в таблице рекомендованных значений окончательные данные выражены также и в кдж/моль, что соответствует Международной системе единиц «СИ», принятой XI Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 г.^{51, 52}. Эти единицы связаны соотношением 1 кал = $=4,184$ дж¹⁴. Значения атомных весов приняты по данным⁵³.

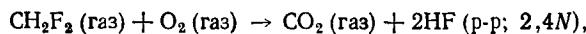
IV. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ТЕРМОХИМИИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА И ВЫБОР РЕКОМЕНДУЕМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТАЛПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Метан. Библиография работ до 1970 г. по определению энталпии сгорания метана приведена в⁴. Наиболее точной является работа Россини⁵⁴. После введения поправок на приведение газа к идеальному состоянию⁵⁵ и на изменение атомных весов данные⁵⁴ приводят к величине ΔH_f^0 (CH_4 , газ) = $-17,88 \pm 0,08$ ккал/моль^{3, 4}. В 1972 г. Питтем и Пилчер⁵⁶ вновь определили энталпию сгорания газообразного метана в усовершенствованном калориметре с горелкой¹⁶ и получили ΔH_f^0 (CH_4 , газ) = $-17,80 \pm 0,10$ ккал/моль. Питтем и Пилчер располагали более чистым образцом метана, чем Россини; однако проведенная ими калибровка калориметра по теплоте сгорания водорода делает их результаты зависящими от последней величины. Поскольку расхождение между результатами работ⁵⁴ и⁵⁶ невелико, в качестве рекомендо-

ванной величины ΔH_f^0 (CH_4 , газ) целесообразно принять среднее взвешенное, т. е.

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4, \text{газ}) = -17,85 \pm 0,06 \text{ ккал/моль.}$$

Дифторметан. В работе ⁵⁷ определена энталпия сгорания дифторметана в калориметре с вращающейся бомбой. Поскольку растворимость и теплоты растворения CO_2 и O_2 в растворе HF не были известны, градуировка калориметра производилась в трех сериях опытов: в стандартизованных условиях, при содержании в бомбе 50 см³ воды и при содержании в бомбе 50 см³ раствора HF. Такой способ позволил авторам ⁵⁷ ввести поправку к стандартному состоянию, а также исключить побочный тепловой эффект, связанный с коррозией стенок бомбы. Масс-спектрометрический анализ продуктов сгорания показал, что никаких других веществ, кроме CO_2 и HF, при сгорании не получалось. Обнаружено лишь небольшое количество несгоревшего дифторметана. Изменение энталпии при сгорании CH_2F_2 по уравнению



вычисленное нами по результатам отдельных приведенных в ⁵⁷ опытов, составляет $-139,83 \pm 0,20 \text{ ккал/моль}$. Этому соответствует значение ΔH_f^0 (CH_2F_2 , газ) $= -108,09 \pm 0,42 \text{ ккал/моль}$.

Трифторметан. Авторы ⁵⁷ определили энталпию сгорания CHF_3 , тем же методом, что и в случае CH_2F_2 (см. выше). Из их данных, с учетом принятых выше ключевых величин, следует: ΔH_f^0 (CHF_3 , газ) $= -166,47 \pm 0,90 \text{ ккал/моль}$.

В работах ⁵⁸ и ⁴² изучено равновесие реакции



Расчетом по третьему закону термодинамики с использованием уточненных значений термодинамических функций ⁵⁰ получено для этой реакции ^{42, 58}: ΔH° (4) $= -4,26 \pm 0,11 \text{ ккал/моль}$. Кумбер и Уитл ⁴¹ исследовали также равновесие реакции



Их данные приводят к величине ΔH° (5) $= 3,287 \pm 0,075 \text{ ккал/моль}$.

Равновесие реакций (4) и (5) достигалось с обеих сторон. Результаты измерения ΔH (4) и ΔH (5) позволяют установить соотношение: $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_6) - 2\Delta H_f^0(\text{CHF}_3) = 12,913 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$, откуда при использовании величины ΔH_f^0 (C_2F_6 , газ) $= -321,03 \pm 1,30 \text{ ккал/моль}$ ⁵⁰ следует: ΔH_f^0 (CHF_3 , газ) $= -166,97 \pm 0,90 \text{ ккал/моль}$.

Значения ΔH_f^0 , полученные двумя разными методами, согласуются в пределах экспериментальных ошибок. Рекомендуемая величина является средним взвешенным из двух приведенных выше значений:

$$\Delta H_f^0(\text{CHF}_3, \text{газ}) = -166,72 \pm 0,64 \text{ ккал/моль.}$$

Четырехфтористый углерод. На примере CF_4 особенно отчетливо видно, насколько трудной задачей является надежное определение энталпий образования галогенорганических соединений с высоким содержанием галогенов. В 15 работах, выполненных в период с 1933 по 1965 г., для определения ΔH_f^0 использовались различные методы: сожжение углерода во фторе ^{59, 60}, сожжение метана во фторе ⁶¹, реакция CF_4 с калием ^{24, 25} и натрием ²⁷, термическое разложение тетрафторэтилена ^{17, 35}, сожжение политетрафторэтилена ^{62, 63} и докозафтобрбициклогексила ⁶⁴ в кислороде в условиях, приводящих к резко различному

содержанию CF_4 в продуктах сгорания, взрыв в сферической бомбе^{37, 38} и т. д. Однако полученные результаты не отличались высокой точностью, а максимальное их расхождение составляло более 70 ккал/моль (от -162 ккал/моль⁵⁹ до -235 ккал/моль²⁴).

Наиболее надежные результаты получены в последние годы прямым измерением энталпии фоторования графита^{32, 33}. Домалски и Армстронг³² сжигали во фторе смесь графита с тefлоном. Гринберг и Хаббард³³ добились высокой степени сгорания графита, удачно подобрав инициатор реакции (порошок кремния). Продукты сгорания в обоих случаях тщательно анализировали; примесь C_2F_6 и C_3F_8 в продуктах была очень небольшой. Полученные значения ΔH_f^0 (CF_4 , газ) прекрасно согласуются: $-222,87 \pm 0,38$ ккал/моль³² и $-223,05 \pm 0,20$ ккал/моль³³. Близкие результаты получены также в⁶⁵ из измерения энталпии сгорания тefлона во фторе: ΔH_f^0 (CF_4 , газ) = $-222,0$ ккал/моль, и в⁶⁶ из определения энталпии реакции между дицианом и трехфтористым азотом: ΔH_f^0 (CF_4 , газ) = $-223,23 \pm 0,5$ ккал/моль. По данным^{32, 33} принято⁴:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_4, \text{газ}) = -223,0 \pm 0,4 \text{ ккал/моль},$$

Эта величина — ключевая в термохимии фотороганических соединений и одна из наиболее надежных среди значений энталпий образования галогензамещенных метана.

Хлорметан. Энталпию сгорания газообразного хлорметана определяли Берто⁶⁷ и Томсен⁶⁸; точность их результатов невысока. Позднее в работах²¹⁻²³ была определена энталпия гидрогенизации CH_3Cl до метана; эти данные приводят к величине ΔH_f^0 (CH_3Cl , газ) = $-20,6$ ккал/моль⁴. Очень близкие значения ΔH_f^0 получены по результатам работ^{21, 22} в^{3, 6, 8}. Несколько позже Флетчер и Пилчер⁶⁹ определили энталпию сгорания хлорметана в калориметре с горелкой. Их данные приводят к величине

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -19,58 \pm 0,16 \text{ ккал/моль},$$

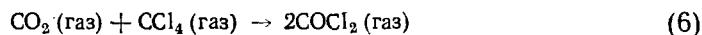
которую мы и рекомендуем, принимая во внимание надежность аппаратуры и методики в⁶⁹. Близкое значение ΔH_f^0 (CH_3Cl , газ) = $-19,32$ ккал/моль принято в⁷.

Дихлорметан. Определение энталпии сгорания CH_2Cl_2 , выполненное Берто и Ожье⁷⁰, имеет лишь исторический интерес. Авторы⁷¹ определили энталпию сгорания CH_2Cl_2 в калориметре со стационарной бомбой. Полученному ими значению ΔH_c^0 , пересчитанному к 25° , соответствует ΔH_f^0 (CH_2Cl_2 , ж.) = $-28,74$ ккал/моль. Принимая во внимание энталпию испарения, равную $6,90 \pm 0,03$ ккал/моль⁴, находим: ΔH_f^0 (CH_2Cl_2 , газ) = $-21,84$ ккал/моль. Лахер и др.⁷² измерили энталпию гидрогенизации дихлорметана в газовой фазе при 250°C до метана и хлористого водорода. После пересчета к 25° их данные приводят к величине ΔH_f^0 (CH_2Cl_2 , газ) = $-22,92$ ккал/моль. Авторы⁷³ в 1969 г. вновь определили энталпию сгорания жидкого дихлорметана, используя для этого калориметр с врачающейся бомбой и очень чистый образец CH_2Cl_2 . Их результат дает ΔH_f^0 (CH_2Cl_2 , ж.) = $-29,66 \pm 0,07$ ккал/моль, или ΔH_f^0 (CH_2Cl_2 , газ) = $-22,76 \pm 0,08$ ккал/моль. Последняя величина является наиболее надежной и прекрасно согласуется с данными⁷².

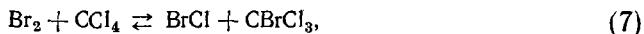
Трихлорметан. В работах^{68, 74, 75} определена энталпия сгорания трихлорметана, но точность этих определений невысока. Данные⁷¹ по энталпии сгорания CHCl_3 , пересчитанные к 25° , приводят к величине ΔH_f^0 (CHCl_3 , ж.) = $-31,65$ ккал/моль. Киркбрайд⁷⁶ измерил энталпию

реакции между жидким трихлорэтаном и газообразным хлором; полученная величина позволяет установить лишь соотношение: $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{ж.}) = \Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{ж.}) + 0,24 \text{ ккал/моль}$. Наиболее надежны данные Хью и Зинке⁷³, которые определили энталпию сгорания весьма чистого образца трихлорметана в калориметре с вращающейся бомбой. Результат⁷³ приводит к величине $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{ж.}) = -32,04 \pm 0,35 \text{ ккал/моль}$, или (принимая во внимание $\Delta H_{298,15}^0 (\text{CHCl}_3, \text{ж.}) = 7,5 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$) $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{газ.}) = -24,54 \pm 0,37 \text{ ккал/моль}$.

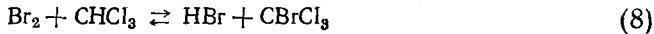
Четыреххлористый углерод. Определения энталпии сгорания, выполненные Бертло⁷⁴ и Томсоном⁶⁸, уступают по точности более поздним работам. Боденштейн с сотр.⁷⁷ определили энталпию реакции CCl_4 с водородом, протекающей в газовой фазе с образованием хлористого водорода и аморфного углерода. Для аморфного углерода ΔH_f^0 может заметно варьировать; приняв ее по¹⁷, Юдин и Хачкурузов³ получили из⁷⁷: $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) = -24,7 \text{ ккал/моль}$. Авторы^{37, 38} методом взрыва нашли $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) = -24,6 \pm 1,9 \text{ ккал/моль}$. Нейгебауэр⁷⁸ измерил энталпию реакции четыреххлористого углерода с магнием и получил $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{ж.}) = -32,3 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$. Смит и сотр.⁷¹ определили энталпию сгорания CCl_4 в кислороде с большим количеством вспомогательного вещества — на CCl_4 приходилось лишь 4% измеряемого теплового эффекта. После пересчета к 25° их данные приводят к величине $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{ж.}) = -29,03 \text{ ккал/моль}$. Лорд и Причард⁷⁹ изучили равновесие



и нашли $\Delta H_{298}^0 (6) = 16,8 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. В зависимости от принятого значения энталпии образования фосгена эта величина приводит к $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) = -29,75 \pm 1,1$ или $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) = -27,4 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$. Авторы⁴³, изучая равновесие



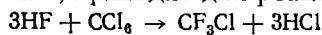
получили $\Delta H_{298}^0 (7) = 8,84 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$; пересчет этой величины с использованием уточненных значений термодинамических функций⁵⁰ дает $\Delta H_{298}^0 (7) = 8,37 \pm 0,30 \text{ ккал/моль}$. В работе⁸⁰ для реакции



нашли $\Delta H_{298}^0 (8) = -1,44 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$; вместе с предыдущим результатом это приводит к величине разности $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) - \Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{газ.}) = 2,44 \pm 0,35 \text{ ккал/моль}$. Используя принятое выше значение $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{газ.}) = -24,54 \pm 0,37 \text{ ккал/моль}$, получаем $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) = -22,10 \pm 0,51 \text{ ккал/моль}$.

Наиболее надежной является работа Хью и Зинке⁷³, которые определили ΔH^0 сгорания чистого образца четыреххлористого углерода в калориметре с вращающейся бомбой. Их данные приводят к величине $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{ж.}) = -30,61 \pm 0,16 \text{ ккал/моль}$, или (с учетом энталпии испарения $\Delta H_{298,15}^0 (\text{CCl}_4, \text{ж.}) = 7,75 \pm 0,01 \text{ ккал/моль}$) $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ.}) = -22,86 \pm 0,16 \text{ ккал/моль}$.

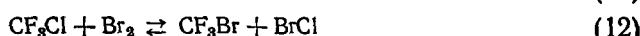
Трифторметан. Значения $\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ.})$, вычисленные из ΔH^0 реакций CF_3Cl с K ^{25, 26} или Na ^{29, 30}, значительно расходятся между собою: $-176,2 \text{ ккал/моль}$ ²⁵; $-167,0 \text{ ккал/моль}$ ²⁶ и $-176,7 \text{ ккал/моль}$ ^{29, 30}. Это расхождение, вероятно, является следствием многочисленных сложностей, возникающих при определении теплот реакций со щелочными металлами (см. выше). Данные⁸¹ по измерению энталпии реакций диспропорционирования, приводят для реакции



к величине $-20,85$ ккал/моль при 573 К, что после пересчета дает ΔH_f^0 (CF_3Cl , газ) = $-172,6$ ккал/моль. Байбуз и Медведев^{37, 38} методом взрыва в сферической бомбе нашли ΔH_f^0 (CF_3Cl , газ) = $-167,7 \pm 2,2$ ккал/моль. Лорд и сотр.^{82, 83} исследовали равновесия:



Из их данных при использовании уточненных значений термодинамических функций⁵⁰ следует: ΔH_{298}^0 (9) = $17,22 \pm 0,11$ ккал/моль и ΔH_{298}^0 (10) = $= 17,29 \pm 0,15$ ккал/моль⁸². Отсюда получаем: $\Delta(\Delta H) = \Delta H_f^0$ (CF_3Cl , газ) — ΔH_f^0 (CF_3H , газ) = $-2,07 \pm 0,30$ ккал/моль. Величина $\Delta(\Delta H)$ может быть вычислена также из данных Кумбера и Уитла^{42, 84} по изучению равновесий:

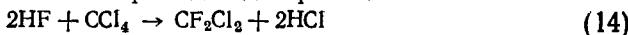


В этих работах получено: ΔH_{298}^0 (11) = $-10,69 \pm 0,30$ ккал/моль; ΔH_{298}^0 (12) = $10,49 \pm 0,40$ ккал/моль; ΔH_{298}^0 (13) = $-4,26 \pm 0,11$ ккал/моль. При использовании величин ΔH (11) и ΔH^0 (13) значение $\Delta(\Delta H)$ составляет $-2,75 \pm 0,50$ ккал/моль, а при использовании величин ΔH^0 (12) и ΔH^0 (13) разность равна $-2,84 \pm 0,53$ ккал/моль. Среднее значение разности $\Delta(\Delta H)$ из работ^{42, 82–84} равно $-2,55 \pm 0,50$ ккал/моль. Поскольку ΔH_f^0 (CHF_3 , газ) = $-166,72 \pm 0,64$ ккал/моль, получаем:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ}) = -169,27 \pm 0,81 \text{ ккал/моль.}$$

Это значение, принимая во внимание хорошую согласованность трех величин $\Delta(\Delta H)$, по-видимому, является наиболее надежным.

Дифтордихлорметан. Значения ΔH_f^0 (CF_2Cl_2 , газ), вычисленные из ΔH^0 реакций CF_2Cl_2 с K ^{25, 26} или Na ^{29, 30}, удовлетворительно согласуются между собой: $-115,6$ ккал/моль²⁵; $-114,6$ ккал/моль²⁶ и $-115,0$ ккал/моль^{28, 30}. Данные⁸¹ приводят для реакции:



к величине ΔH_{673}^0 (14) = $-10,97$ ккал/моль, что приводит к ΔH_f^0 (CF_2Cl_2 , газ) = $-119,8$ ккал/моль. Петерсен и Питцер⁸⁵ измерили K_p реакции:



Из их данных ΔH_{298}^0 (15) = $7,64$ ккал/моль и ΔH_f^0 (CF_2Cl_2 , газ) = $= -117,9$ ккал/моль. В работе⁸¹ не приведено никаких сведений об эксперименте, а в⁸⁵ отмечены побочные реакции. Поэтому мы рекомендуем среднее значение из трех, полученных в^{25, 26, 29, 30}, т. е. ΔH_f^0 (CF_2Cl_2 , газ) = $-115,1$ ккал/моль. Погрешность этой величины, вероятно, не превышает ± 2 ккал/моль.

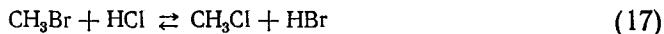
Фтортрихлорметан. Значения ΔH_f^0 (CFCl_3 , газ), вычисленные из ΔH^0 реакций CFCl_3 с K , существенно различаются: $-72,0$ ккал/моль²⁵ и $-64,6$ ккал/моль²⁶. Данные⁸¹ приводят к значениям, изменяющимся от $-64,7$ до $-70,2$ ккал/моль, в зависимости от выбранного способа расчета. Петерсен и Питцер⁸⁵ измерили K_p реакции:



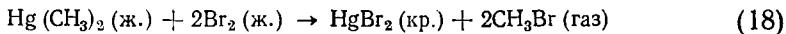
Из их данных ΔH_{298}^0 (16) = $10,56$ ккал/моль и ΔH_f^0 (CFCl_3 , газ) = $= -68,1$ ккал/моль. В⁸⁵ отмечены побочные реакции фторхлорметанов

с катализатором (AlCl_3). Авторы^{37, 38} методом взрыва в сферической бомбе нашли $\Delta H_f^0 (\text{CFCl}_3, \text{газ}) = -67,5 \text{ ккал/моль}$. Нейгебауэр³⁶ изменил ΔH^0 реакции CFCl_3 с магнием и получил $\Delta H_f^0 (\text{CFCl}_3, \text{газ}) = -66,2 \text{ ккал/моль}$. Пересчет этого результата на основе системы ключевых величин, принятой в настоящем обзоре, невозможен из-за отсутствия в³⁶ сведений об эксперименте. Выбор значения ΔH_f^0 затруднителен, однако из совокупности данных можно заключить, что оно лежит в интервале от -65 до -70 ккал/моль . Рекомендуется среднее значение $\Delta H_f^0 (\text{CFCl}_3, \text{газ}) = -67,5 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$.

Бромметан. Бертло⁶⁷ и Томсен⁶⁸ измерили ΔH^0 сгорания бромметана; точность этих измерений невысока. Бэк⁸⁶ изучил равновесие газофазной реакции,

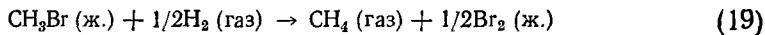


Из его данных вычислено: ΔH_{298}^0 (17) = $-2,41 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,62 \pm 0,19 \text{ ккал/моль}$. В работе⁸⁷ определена энталпия реакции:



ΔH_{298}^0 (18) = $-72,15 \pm 0,61 \text{ ккал/моль}$. Эти данные вместе с ΔH^0 сгорания диметилртути⁸⁸ приводят к величине $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,6 \text{ ккал/моль}$. Авторы²³ определили энталпию гидрогенизации CH_3Br до метана. Из их данных следует: $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,97 \pm 0,34 \text{ ккал/моль}$.

Адамс, Карсон и Лей⁸⁹ определили энергию реакции бромметана с гидридом лития в среде литийалюминийгидрида, откуда нашли для реакции



ΔH_{298}^0 (19) = $-3,3 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$. Из этих данных получаем: $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{ж}) = -14,55 \pm 0,31 \text{ ккал/моль}$, или (с учетом энталпии испарения $\Delta H_{v298}^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{ж}) = 5,64 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$) $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,91 \pm 0,32 \text{ ккал/моль}$. Авторы⁹⁰ исследовали равновесие реакции бромирования метана в газовой фазе с образованием HBr и CH_3Br ; из их данных для реакции бромирования при расчете по второму закону термодинамики получается $\Delta H_{298}^0 = -8,63 \text{ ккал/моль}$, а при расчете по третьему закону $\Delta H_{298}^0 = -6,26 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$. Последний результат соответствует $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,03 \pm 0,12 \text{ ккал/моль}$, но находится в противоречии с данными большинства других работ. Наиболее вероятное значение — среднее из полученных в²³ и⁸⁹, т. е. $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,94 \pm 0,30 \text{ ккал/моль}$.

Трифторбромметан. Энталпия реакции (4) и принятые выше значение $\Delta H_f^0 (\text{CHF}_3, \text{газ})$ приводят к величине $\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{Br}, \text{газ}) = -155,22 \pm 0,65 \text{ ккал/моль}$. Авторы⁸² исследовали равновесие:



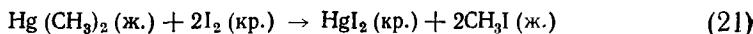
из их данных ΔH_{298}^0 (20) = $9,55 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$. Совместно с данными об энталпии реакции (10) это дает $\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{Br}, \text{газ}) = -155,55 \pm 0,70 \text{ ккал/моль}$. Принимается среднее значение:

$$\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{Br}, \text{газ}) = -155,38 \pm 0,65 \text{ ккал/моль.}$$

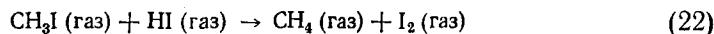
Трихлорбромметан. В работе⁸⁰ изучено равновесие (8); эти данные позволяют вычислить $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_3\text{Br}, \text{газ}) = -9,90 \pm 0,40 \text{ ккал/моль}$. Данные⁴³ для реакции (7) приводят к величине $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_3\text{Br}, \text{газ}) =$

$= -10,65 \pm 0,35$ ккал/моль. Среднее из двух цитированных значений, т. е. ΔH_f^0 (CCl_3Br , газ) $= -10,28 \pm 0,35$ ккал/моль, можно принять как наиболее вероятное.

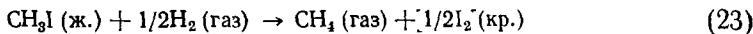
Иодметан. Берто ^{67, 91} и Томсен ⁶⁸ измерили ΔH^0 сгорания иодметана; эти работы имеют лишь исторический интерес. Авторы ^{92, 93} определили ΔH^0 реакции диметилкадмия с иодом в эфире; из их данных ΔH_f^0 (CH_3I , ж.) $= -3,4 \pm 0,8$ ккал/моль ⁸⁷. В работе ⁸⁷ определена энталпия реакции:



ΔH_{298}^0 (21) $= 44,11 \pm 0,44$ ккал/моль. Эти данные вместе с ΔH^0 сгорания диметилтиуги ⁸⁸ приводят к величине ΔH_f^0 (CH_3I , ж.) $= -2,3$ ккал/моль. В работе ⁹⁴, а позднее в ⁹⁵ измерено ΔH^0 реакций реактива Гриньара с I_2 и HI в растворах эфира и *n*-ксилола; данные ⁹⁵ для реакции

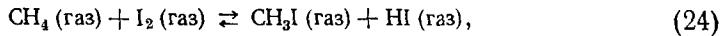


приводят к величине ΔH_{298}^0 (22) $= -11,04 \pm 1,33$ ккал/моль, откуда следует ΔH_f^0 (CH_3I , газ) $= 1,7$ ккал/моль. Авторы ⁹⁴ измерили ΔH^0 реакции восстановления иодметана литийалюминийгидридом в эфире; для реакции



они получили ΔH_{298}^0 (23) $= -15,0 \pm 0,4$ ккал/моль, откуда следует: ΔH_f^0 (CH_3I , ж.) $= -2,85 \pm 0,4$ ккал/моль; для жидкого иодметана это, по-видимому, наиболее точные измерения.

Для газообразного иодметана наиболее надежны работы ⁴⁰ и ³⁹ по изучению равновесия реакции



которые привели к величинам ΔH_{298}^0 (24) $= 12,61 \pm 0,04$ ккал/моль ⁴⁰ и $12,63 \pm 0,03$ ккал/моль ³⁹. Эти величины соответствуют значениям ΔH_f^0 (CH_3I , газ) $= 3,38 \pm 0,21$ ккал/моль ⁴⁰ и $3,40 \pm 0,21$ ккал/моль ³⁹. Результаты работ ³⁹ и ⁴⁰ прекрасно согласуются; однако работа ³⁹ имеет некоторое преимущество, так как в ней шире исследованный температурный интервал, лучше воспроизводимость значений K_p и согласованность величин ΔH^0 , вычисленных по второму и третьему законам термодинамики. Принимая во внимание энталпию испарения $\Delta H_{v, 298}^0$ (CH_3I , ж.) $= 6,6 \pm 0,3$ ккал/моль, получаем: ΔH_f^0 (CH_3I , ж.) $= -3,16 \pm 0,37$ ккал/моль, в удовлетворительном согласии с работой ³⁴. Учитывая сложность осуществления точных термохимических измерений с литийалюминийгидридом, следует отдать предпочтение величине ΔH_f^0 (CH_3I , ж.), вычисленной из данных ³⁹ и ΔH_v^0 .

Диiodметан. Берто ⁹¹ измерил ΔH^0 сгорания диодметана; на этой основе в ⁴ получено: ΔH_f^0 (CH_2I_2 , газ) $= 28,5$ ккал/моль. Более надежны данные работы ⁴⁴, в которой исследовано равновесие реакции:



и получено ΔH_{298}^0 (25) $= 4,24 \pm 0,63$ ккал/моль. Этот результат приводит к величине ΔH_f^0 (CH_2I_2 , газ) $= 28,9 \pm 0,7$ ккал/моль.

Трифториодметан. Из величины ΔH_{298}^0 (10) следует ΔH_f^0 (CF_3I , газ) $= -140,8 \pm 0,7$ ккал/моль.

V. МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННОЙ ОЦЕНКИ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

Для оценки энталпий образования органических соединений предложен целый ряд методов; достаточно полная библиография имеется в ⁹⁶⁻¹⁰¹. Идея большинства методов состоит в представлении энергии образования молекулы в виде суммы вкладов ее структурных элементов.

Одна из наиболее простых и широко применимых аддитивных схем расчета основана на предположении о постоянстве средних термохимических энергий связей ^{5, 10}. Этот способ оценки, будучи применен к рядам галогензамещенных метана типа $\text{CX}_{4-n}\text{Y}_n$, где X и Y — водород или галоген, постулирует линейную зависимость ΔH_f^0 от n . Энергии связей, вообще говоря, могут изменяться довольно сильно, особенно в тех случаях, когда резко меняется их окружение. Поэтому метод средних энергий связей, как правило, дает возможность лишь грубо оценить искомые величины. Это видно и на примере некоторых рядов типа $\text{CH}_{4-n}\text{Y}_n$; так, рассмотренные выше экспериментальные значения энталпий образования соединений ряда $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ или $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ никак не могут быть представлены линейной функцией от n . Однако метод средних энергий связей может все же давать вполне удовлетворительные результаты, если его использовать для сравнительно небольших групп веществ, сходных по своей природе, или же для таких рядов, в которых зависимость энергий связей от их окружения предположительно невелика.

Метод, предложенный Карапашем ¹⁰⁷, также приводит к линейной зависимости ΔH_f^0 от n в рядах вида $\text{CH}_{4-n}\text{Y}_n$ ¹⁰.

Из методов, принимающих во внимание окружение связей, для галогензамещенных метана может быть широко применен лишь метод Бернштейна ^{9, 102}, в котором учитываются взаимодействия всех атомов — как непосредственно связанных, так и не связанных между собой. Учет лишь попарных взаимодействий приводит к квадратичной зависимости ΔH_f^0 ($\text{CH}_{4-n}\text{Y}_n$) от n ¹⁰², введение же кроме попарных взаимодействий еще и тройных приводит к кубической зависимости ⁹. Таким образом, для расчета энталпии образования в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{Y}_n$ необходимо знать три ¹⁰² или четыре ⁹ постоянные, т. е. располагать тремя или четырьмя известными величинами из пяти, подлежащих определению.

Другие расчетные схемы, учитывающие взаимодействие связей или атомов, не могут быть применены из-за недостатка экспериментальных данных. Некоторые из них, например схема Аллена ⁹⁸, в отдельных случаях используются для установления соотношений между энталпиями образования родственных соединений ¹⁰³.

Кроме аддитивных схем часто применяются другие приближенные методы, например, методы сравнительного расчета, развитые Карапетьянцем ⁹⁷. При этом наиболее удобно использовать уравнение

$$F_{\text{II}} = AF_{\text{I}} + B, \quad (26)$$

устанавливающее связь между численными значениями параметра F (например, ΔH_f^0) в двух сходных рядах соединений I и II. Методы сравнительного расчета обычно дают хорошие результаты ⁹⁷; в случае галогензамещенных метана наибольшую сложность представляет подбор соответствующего опорного ряда. При этом подборе необходимо учитывать структурную аналогию рядов, химическое сходство различающихся в них фрагментов, а также обнаруженные термохимические закономерности (увеличение энергии связи C—F по мере замещения H на F^{1,2}, уменьшение в аналогичном случае энергии связи C—I и т. д.), т. е. под-

бирать ряды I и II, близкие по характеру зависимости ΔH_f^0 от состава.

Ниже проведена оценка энталпий образования галогензамещенных метана с помощью приближенных методов. В тех случаях, когда экспериментальных данных было достаточно, использовали аддитивную схему, учитывающую окружение связи (метод Бернштейна⁹ или¹⁰²; схема Аллена^{98, 103}). В других случаях для оценки ΔH_f^0 применяли методы сравнительного расчета⁹⁷, варьируя опорные ряды, а для отдельных небольших групп веществ — метод средних энергий связей.

VI. ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

Фторметан. Калориметрические определения для этого вещества не проводились. Точность масс-спектрометрических определений ΔH_f^0 (CH_3F , газ) через потенциал появления иона CH_3^+ или потенциал ионизации радикала CH_3 ^{104, 105} очень невысока; полученные значения варьируют от —59 до —79 ккал/моль³.

Более надежный результат может быть получен путем расчета. Поскольку в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ имеются надежные значения ΔH_f^0 для всех соединений, кроме CH_3F , для расчета интересующей нас величины можно использовать сравнительно точные расчетные методы: схему Аллена⁹⁸ и кубическое уравнение Бернштейна⁹.

Применение схемы Аллена приводит к соотношению¹⁰³:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{F}) = 1/4 [\Delta H_f^0(\text{CH}_4) + \Delta H_f^0(\text{CF}_4)] + 3/2 \Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{F}_2) - \Delta H_f^0(\text{CHF}_3),$$

которое дает: $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{F}, \text{газ}) = -55,6$ ккал/моль. Кубическое уравнение Бернштейна дает такой же результат.

Ряд $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$. В этом ряду надежные значения ΔH_f^0 имеются для CH_4 и CH_3Br . Авторы⁷⁵ определили ΔH^0 сгорания жидкого CHBr_3 , но их результаты очень ненадежны из-за неполного восстановления свободного брома, плохой воспроизводимости опытных данных и недостаточной чистоты образца.

Разность энталпий образования газообразных CHBr_3 и CBr_4 может быть рассчитана по результатам исследования равновесия:



В¹⁰⁶ для реакции (27) получено ΔH_{298}^0 (27) = —1,0 ккал/моль. Более точные измерения⁴⁵ приводят к величине ΔH_{298}^0 (27) = —1,66 ± 0,09 ккал/моль. Из этих данных следует: $\Delta H_f^0(\text{CBr}_4, \text{газ}) - \Delta H_f^0(\text{CHBr}_3, \text{газ}) = 14,42 \pm 0,10$ ккал/моль.

Имеющаяся совокупность данных дает возможность применить для расчета ΔH_f^0 в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$ квадратичное уравнение Бернштейна, учитывающее попарные взаимодействия атомов¹⁰². Расчет приводит к величинам: $\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{Br}_2, \text{газ}) = 1,77$ ккал/моль; $\Delta H_f^0(\text{CHBr}_3, \text{газ}) = 14,33$ ккал/моль и $\Delta H_f^0(\text{CBr}_4, \text{газ}) = 28,73$ ккал/моль. Полученные значения больше, чем принятые в^{3, 4}, вследствие того, что в^{3, 4} оценки проводились по средним энергиям связей без учета взаимодействия несвязанных атомов.

Ряд $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$. Выше приведены значения ΔH_f^0 для CH_4 , CH_3I и CH_2I_2 , полученные экспериментальным путем. Энталпия сгорания кристаллического иодоформа определена Бертло в 1900 г.⁹¹; эти данные приняты за основу для расчета $\Delta H_f^0(\text{CHI}_3)$ в^{3, 4, 6, 7}. С учетом энталпии сублимации они приводят к значению $\Delta H_f^0(\text{CHI}_3, \text{газ})$, лежащему в интервале от 50,3 до 51 ккал/моль. Однако это значение представляется слиш-

ком низким: если принять его, то окажется, что энталпии образования в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ меняются незакономерно, и при переходе от CH_2I_2 к CHI_3 вторая разность величин ΔH_f^0 меняет знак.

Расчет по квадратичному уравнению Бернштейна¹⁰² с использованием данных по CH_4 , CH_3I и CH_2I_2 приводит к существенно иному результату: $\Delta H_f^0(\text{CHI}_3, \text{газ}) = -58,7 \text{ ккал/моль}$. Аналогичный расчет для ClI_3 дает $\Delta H_f^0(\text{ClI}_3, \text{газ}) = -92,7 \text{ ккал/моль}$. Значения $\Delta H_f^0(\text{ClI}_3, \text{газ})$, полученные в^{3,4} оценкой по средним энергиям связей, лежат на $\sim 20 \text{ ккал/моль}$ ниже. Однако сопоставление принятых выше значений ΔH_f^0 для CH_4 , CH_3I и CH_2I_2 ясно показывает, что зависимость ΔH_f^0 от n в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ не является линейной; поэтому расчет по средним энергиям связей в данном случае неоправдан⁴⁴.

Ряд $\text{CBr}_{4-n}\text{F}_n$. В этом ряду известны три значения ΔH_f^0 : для CF_4 , CF_3Br и CBr_4 (см. выше). Это дает возможность использовать для расчета двух оставшихся соединений уравнение Бернштейна¹⁰². Расчет дает:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{Br}_2, \text{газ}) = -90,9 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CFBr}_3, \text{газ}) = -29,5 \text{ ккал/моль}.$$

Ряд $\text{ClI}_{4-n}\text{F}_n$. В этом ряду также известны три значения ΔH_f^0 : для CF_4 , CF_3I и ClI_4 . Расчет по уравнению Бернштейна¹⁰² приводит к величинам:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{I}_2, \text{газ}) = -60,8 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CFI}_3, \text{газ}) = 17,0 \text{ ккал/моль}.$$

Ряд $\text{CBr}_{4-n}\text{Cl}_n$. В ряду CCl_4 — CBr_4 известны три величины ΔH_f^0 : для CCl_4 , CCl_3Br и CBr_4 (см. выше). Расчет по уравнению Бернштейна¹⁰² приводит к величинам:

$$\Delta H_f^0(\text{CCl}_2\text{Br}_2, \text{газ}) = 2,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CClBr}_3, \text{газ}) = 15,5 \text{ ккал/моль}.$$

Ряд $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$. Поскольку в этом ряду известны лишь две величины ΔH_f^0 (для CCl_4 и ClI_4), оценка недостающих величин методом Бернштейна невозможна. Эту оценку можно выполнить по средним энергиям связей, или же методом сравнительного расчета⁹⁷. Расчет по средним энергиям связей дает:

$$\Delta H_f^0(\text{CCl}_3\text{I}, \text{газ}) = 6,0 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CCl}_2\text{I}_2, \text{газ}) = 34,9 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CCI}_3, \text{газ}) = 63,8 \text{ ккал/моль}.$$

При использовании метода сравнительного расчета в принципе можно выбрать в качестве опорного любой из рассмотренных выше восьми рядов типа $\text{CX}_{4-n}\text{Y}_n$; полученные численные данные для трех соединений ряда $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$ при этом заметно варьируют (в пределах от 6 до 9 ккал/моль). Наиболее близкими по термохимическим свойствам для ряда $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$ являются, вероятно, ряды $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$. Это можно аргументировать следующим образом: 1) замена атома Н на Cl вызывает очень небольшой термохимический эффект — так, в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ первые разности ΔH_f^0 составляют всего $\sim 2 \text{ ккал/моль}$; 2) нелинейная зависимость ΔH_f^0 от n в рядах $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$, по-видимому, определяется некоторой дестабилизацией соединений по мере накопления

атомов I или Br (например, вследствие стерических затруднений). Можно ожидать, что этот эффект сохраняется и в ряду $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$. Метод сравнительного расчета с использованием рядов $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$ дает очень близкие результаты. Ниже приведены данные, полученные с использованием опорного ряда $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_3\text{I}, \text{газ}) = -0,6 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_2\text{I}_2, \text{газ}) = 26,0 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_3, \text{газ}) = 57,1 \text{ ккал/моль}.$$

Если в качестве опорного выбрать ряд, в котором зависимость ΔH_f° от n близка к линейной, например $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$, то результат, естественно, хорошо согласуется с полученным при расчете по средним энергиям связей. Так как в силу отмеченных выше причин нет оснований предполагать в ряду $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$ линейную зависимость, следует отдать предпочтение расчету сравнительным методом на основе опорного ряда $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$.

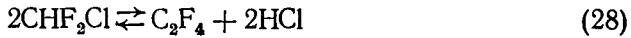
Ряд $\text{CBr}_{4-n}\text{I}_n$. В этом ряду ранее также выбраны лишь две величины ΔH_f° : для CBr_4 и Cl_4 . Разность величин ΔH_f° для CBr_4 и Cl_4 значительно меньше, чем в случае CCl_4 и Cl_4 . Поэтому выбор опорного ряда для расчета ΔH_f° в ряду $\text{CBr}_{4-n}\text{I}_n$ имеет меньшее значение, чем в ряду $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$. Значения ΔH_f° трех недостающих соединений, рассчитанные по средним энергиям связей и сравнительным методом (четыре опорных ряда), варьируют в пределах от 4 до 5 ккал/моль. Можно предполагать, основываясь на близости свойств атомов Br и I, что зависимость ΔH_f° от n в ряду $\text{CBr}_{4-n}\text{I}_n$ должна быть ближе к линейной, чем в рядах $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$. Поэтому наилучшие из рассчитанных значений должны лежать в интервале между значениями, полученными методом Карапетянца⁹⁷ на основе рядов с явно выраженной квадратичной зависимостью и найденными из средних энергий связей. Целесообразно взять в качестве опорного ряд, в котором квадратичная зависимость выражена слабо, например $\text{CBr}_{4-n}\text{F}_n$. Тогда метод сравнительного расчета дает:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CBr}_3\text{I}, \text{газ}) = 43,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CBr}_2\text{I}_2, \text{газ}) = 59,1 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CBr}\text{I}_3, \text{газ}) = 75,5 \text{ ккал/моль}.$$

Фторхлорметан, дифторхлорметан и фтордихлорметан. Из этих соединений лишь для CHF_2Cl имеются экспериментальные данные. Эдвардс и Смолл¹⁰⁸ исследовали равновесие



измеряя давление компонентов при 600° . В¹⁰⁸ отмечено образование побочных продуктов, и значение K_p получено экстраполяцией. Из данных¹⁰⁸ следует: $\Delta H_{298}^\circ(28) = 28,75 \text{ ккал/моль}$ ¹¹ и $\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_2\text{Cl}, \text{газ}) = -115,5 \text{ ккал/моль}$. Более надежное значение ΔH_f° может быть получено методом сравнительного расчета из рассмотрения рядов $\text{CF}_2\text{H}_{2-n}\text{Cl}_n$ и $\text{CF}_{4-n}\text{Cl}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 2$:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_2\text{Cl}, \text{газ}) = -111,6 \text{ ккал/моль}.$$

Соединения CH_2FCl и CHFCl_2 можно рассматривать как члены ряда $\text{CFH}_{3-n}\text{Cl}_n$, энталпии образования крайних членов которого известны.

Расчет сравнительным методом при использовании ряда $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ в качестве опорного (где $0 \leq n \leq 3$) дает

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{FCl}, \text{газ}) = -58,8 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHFCl}_2, \text{газ}) = -64,7 \text{ ккал/моль}.$$

В обоих рассмотренных рядах, $\text{CF}_2\text{H}_{2-n}\text{Cl}_n$ и $\text{CFH}_{3-n}\text{Cl}_n$, разность между значениями ΔH_f^0 для крайних членов ряда очень невелика, поэтому результат расчета сравнительным методом мало чувствителен к выбору опорного ряда. Близкие результаты получаются также, если предположить постоянство энергий связей в рассматриваемых рядах.

Фторбромметан, дифторбромметан и фтордibромметан. Соединения CH_2BrF и CHBr_2F можно рассматривать как члены ряда $\text{CFH}_{3-n}\text{Br}_n$, в котором величины ΔH_f^0 для CFH_3 и CFBr_3 известны. Расчет сравнительным методом при использовании ряда $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$ в качестве опорного (где $0 \leq n \leq 3$) дает:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{FBr}, \text{газ}) = -48,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHFBr}_2, \text{газ}) = -39,7 \text{ ккал/моль}.$$

Значение ΔH_f^0 (CHF_2Br , газ) может быть получено методом сравнительного расчета из рассмотрения рядов $\text{CF}_2\text{H}_{2-n}\text{Br}_n$ и $\text{CBr}_{2-n}\text{F}_{2+n}$ (опорный):

$$\Delta H_f^0(\text{CHF}_2\text{Br}, \text{газ}) = -99,7 \text{ ккал/моль}.$$

Фториодметан, дифториодметан и фтордиодметан. Выбор опорного ряда при расчете ΔH_f^0 трех указанных веществ сравнительным методом имеет особо важное значение вследствие того, что энталпия образования иодфторметанов очень резко изменяется с изменением состава. Можно предположить, что для рядов типа $\text{CF}_{4-m-n}\text{I}_n\text{H}_m$ при постоянном m зависимость ΔH_f^0 от n должна быть близкой к зависимости этих величин в ряду $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$. Соединения CHF_2I и CHFI_2 можно рассматривать как члены ряда $\text{CHF}_{3-n}\text{I}_n$, в котором значения ΔH_f^0 для CHF_3 и CHI_3 известны. Расчет сравнительным методом при использовании ряда $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$ в качестве опорного (где $0 \leq n \leq 3$) дает:

$$\Delta H_f^0(\text{CHF}_2\text{I}, \text{газ}) = -89,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHFI}_2, \text{газ}) = -14,4 \text{ ккал/моль}.$$

Значение ΔH_f^0 (CH_2FI , газ) можно получить также методом сравнительного расчета, сопоставляя ряд $\text{CH}_2\text{F}_{2-n}\text{I}_n$ с рядом $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 2$:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{FI}, \text{газ}) = -38,7 \text{ ккал/моль}.$$

Хлорбромметан, хлордibромметан, дихлорбромметан. Рассматривая ряд $\text{CBrH}_{3-n}\text{Cl}_n$, в котором значения ΔH_f^0 для CH_3Br и CCl_3Br известны, и опорный ряд $\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_{1+n}$, получаем:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{ClBr}, \text{газ}) = -10,2 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2\text{Br}, \text{газ}) = -11,0 \text{ ккал/моль}.$$

В ряду $\text{CBr}_2\text{H}_{2-n}\text{Cl}_n$ известны значения ΔH_f^0 для CH_2Br_2 и CCl_2Br_2 . Используя опорный ряд $\text{CBr}_{4-n}\text{Cl}_n$, где $0 \leq n \leq 2$, находим:

$$\Delta H_f^0(\text{CHClBr}_2, \text{газ}) = 2,1 \text{ ккал/моль}.$$

Отметим, что замене Н на Cl в рядах $\text{CBrH}_{3-n}\text{Cl}_n$ и $\text{CBr}_2\text{H}_{2-n}\text{Cl}_n$ сопутствует очень небольшое изменение в значениях ΔH_f^0 . В пределах этих рядов

дов можно с успехом применять метод средних энергий связей; рассчитанные этим методом значения ΔH_f^0 очень близки к приведенным выше.

Хлориодметан, дихлориодметан и хлордииодметан. Рассматривая ряд $\text{Cl}_n\text{H}_{3-n}\text{I}_n$, в котором известны значения ΔH_f^0 для CH_3Cl и Cl_3Cl , и опорный ряд $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$, где $0 \leq n \leq 3$, получаем:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{ClI}, \text{газ}) = 1,7 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2, \text{газ}) = 27,2 \text{ ккал/моль}.$$

Величину $\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2\text{I}, \text{газ})$ нетрудно получить из рассмотрения ряда $\text{CCl}_2\text{H}_{2-n}\text{I}_n$, в котором известны значения ΔH_f^0 для CH_2Cl_2 и Cl_2Cl_2 . Используя опорный ряд $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$, где $0 \leq n \leq 2$, находим:

$$\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2\text{I}, \text{газ}) = -0,6 \text{ ккал/моль}.$$

В рассмотренном случае разность энталпий образования соответствующих соединений из исследуемых и опорных рядов сравнительно невелика — всего 2—4 ккал/моль; это обеспечивает довольно точную оценку ΔH_f^0 сравнительным методом.

Бромиодметан, бромдииодметан, дигромиодметан. В ряду $\text{CIH}_{3-n}\text{Br}_n$ известны значения ΔH_f^0 для CH_3I и CBr_3I . Для CH_2BrI и CHBr_2I получаем, используя ряд $\text{CH}_{3-n}\text{Br}_{1+n}$ в качестве опорного:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{BrI}, \text{газ}) = 14,8 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHBr}_2\text{I}, \text{газ}) = 28,2 \text{ ккал/моль}.$$

Значение $\Delta H_f^0(\text{CHBrI}_2, \text{газ})$ может быть получено из сопоставления ряда $\text{Cl}_2\text{H}_{2-n}\text{Br}_n$ с опорным рядом $\text{CH}_{2-n}\text{Br}_{2+n}$:

$$\Delta H_f^0(\text{CHBrI}_2, \text{газ}) = 43,0 \text{ ккал/моль}.$$

Выбор опорных рядов при оценке ΔH_f^0 трех рассматриваемых соединений определяется близостью свойств атомов Br и I. Эта близость проявляется, в частности, в сходстве зависимости ΔH_f^0 от n в рядах $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$.

Дифторхлорбромметан, фтордихлорбромметан, фторхлордигромметан. Энталпия образования CFCl_2Br и CFClBr_2 можно вычислить, рассматривая ряды $\text{CFCl}_{3-n}\text{Br}_n$ и $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 3$:

$$\Delta H_f^0(\text{CFCl}_2\text{Br}, \text{газ}) = -55,0 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CFClBr}_2, \text{газ}) = -42,4 \text{ ккал/моль}.$$

Значение $\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{ClBr}, \text{газ})$ получаем из сопоставления ряда $\text{CF}_2\text{Cl}_{2-n}\text{Br}_n$ с опорным рядом $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$, где $0 \leq n \leq 3$:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{ClBr}, \text{газ}) = -103,1 \text{ ккал/моль}.$$

Близкие значения ΔH_f^0 получаются, например, также из рассмотрения рядов $\text{CClF}_{3-n}\text{Br}_n$ и $\text{CF}_3\text{Br}_{1+n}$ (опорный) или $\text{CBrF}_{3-n}\text{Cl}_n$ и $\text{CF}_{4-n}\text{Cl}_n$ (опорный), при $0 \leq n \leq 3$.

Дифторбромиодметан, фтордигромиодметан, фторбромдииодметан. Сопоставляя ряд $\text{CIF}_{3-n}\text{Br}_n$, в котором известны значения ΔH_f^0 для CF_3I и CBr_3I , с опорным рядом $\text{CF}_{3-n}\text{Br}_{1+n}$, получаем:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{BrI}, \text{газ}) = -76,3 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f^0(\text{CFBr}_2\text{I}, \text{газ}) = -14,8 \text{ ккал/моль}.$$

Значение ΔH_f^0 (CFBrI_2 , газ) может быть получено из рассмотрения рядов $\text{Cl}_2\text{F}_{2-n}\text{Br}_n$ и $\text{CF}_{2-n}\text{Br}_{2+n}$ (опорный):

$$\Delta H_f^0(\text{CFBrI}_2, \text{газ}) = 0,7 \text{ ккал/моль.}$$

Близкие значения ΔH_f^0 получаются также, например, из сопоставления рядов $\text{CBrF}_{3-n}\text{I}_n$ и $\text{CF}_{3-n}\text{I}_{1+n}$ (опорный) или $\text{CFBr}_{3-n}\text{I}_n$ и $\text{CBr}_{4-n}\text{I}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 3$.

Дифторхлориодметан, фтордихлориодметан, фторхлордииодметан. Значения ΔH_f^0 для CF_2ClI и CFClI_2 находим, рассматривая ряды $\text{CClF}_{3-n}\text{I}_n$ и $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 3$:

$$\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{ClI}, \text{газ}) = -91,7 \text{ ккал/моль;}$$

$$\Delta H_f^0(\text{CFClI}_2, \text{газ}) = -16,3 \text{ ккал/моль.}$$

Из сопоставления рядов $\text{CCl}_2\text{F}_{2-n}\text{I}_n$ и $\text{CCl}_{2+n}\text{F}_{2-n}$ находим:

$$\Delta H_f^0(\text{CFCl}_2\text{I}, \text{газ}) = -42,3 \text{ ккал/моль.}$$

Близкие значения ΔH_f^0 получаются в результате сопоставления и других сходных рядов, например, $\text{ClF}_{3-n}\text{Cl}_n$ и $\text{CF}_{4-n}\text{Cl}_n$ (опорный), или $\text{CFCl}_{3-n}\text{I}_n$ и $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 3$.

Дихлорбромиодметан, хлордихлориодметан и хлорбромдииодметан. Значения ΔH_f^0 для CCl_2BrI и CClBr_2I получаем из сопоставления рядов $\text{ClCl}_{3-n}\text{Br}_n$ и $\text{CCl}_{3-n}\text{Br}_{1+n}$ (опорный):

$$\Delta H_f^0(\text{CCl}_2\text{BrI}, \text{газ}) = 13,8 \text{ ккал/моль;}$$

$$\Delta H_f^0(\text{CClBr}_2\text{I}, \text{газ}) = 28,5 \text{ ккал/моль.}$$

Сопоставляя ряды $\text{Cl}_2\text{Cl}_{2-n}\text{Br}_n$ и $\text{CCl}_{2+n}\text{Br}_{2-n}$ (опорный), находим:

$$\Delta H_f^0(\text{CClBrI}_2, \text{газ}) = 42,4 \text{ ккал/моль.}$$

Близкие значения ΔH_f^0 получаются также при сопоставлении рядов $\text{ClCl}_{3-n}\text{Br}_n$ и $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 3$, или же $\text{Cl}_2\text{Cl}_{2-n}\text{Br}_n$ и $\text{Cl}_{2+n}\text{Cl}_{2-n}$ (опорный), где $0 \leq n \leq 2$.

Фторхлорбромметан. Рассматривая ряды $\text{CFClH}_{2-n}\text{Br}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 2$, находим:

$$\Delta H_f^0(\text{CHFClBr}, \text{газ}) = -51,4 \text{ ккал/моль}$$

Близкое значение ΔH_f^0 (CHFClBr , газ) получается, если применить метод средних энергий связей к ряду $\text{CFBrH}_{2-n}\text{Cl}_n$, в котором замещению Н на Cl сопутствует сравнительно небольшое изменение энталпий образования.

Фторхлориодметан. Метод сравнительного расчета в применении к рядам $\text{CFIH}_{2-n}\text{Cl}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 2$, дает:

$$\Delta H_f^0(\text{CHFClI}, \text{газ}) = -40,0 \text{ ккал/моль.}$$

Замещению атома Н на Cl в ряду $\text{CFIH}_{2-n}\text{Cl}_n$ сопутствует сравнительно небольшое изменение ΔH_f^0 ; поэтому результат расчета ΔH_f^0 (CHFClI , газ) мало зависит от выбора опорного ряда. Близкое значение дает также метод средних энергий связей в применении к ряду $\text{CFIH}_{2-n}\text{Cl}_n$.

Фторбромиодметан. Рассматривая ряды $\text{CFIH}_{2-n}\text{Br}_n$ и $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$ (опорный), где $0 \leq n \leq 2$, получаем:

$$\Delta H_f^0(\text{CHFBrI}, \text{газ}) = -27,8 \text{ ккал/моль.}$$

Близкие значения получаются при использовании ряда $\text{CIN}_{3-n}\text{Br}_n$ или $\text{CFH}_{3-n}\text{Br}_n$ (при $0 \leq n \leq 2$) в качестве опорного.

Хлорбромоидметан. В ряду $\text{CBrIH}_{2-n}\text{Cl}_n$ изменение ΔH_f^0 очень невелико: $\Delta H_f^0 (\text{CH}_2\text{BrI}, \text{газ}) = 14,8 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_2\text{BrI}, \text{газ}) = 13,8 \text{ ккал/моль}$. Для среднего члена ряда находим, используя ряд $\text{CBr}_2\text{H}_{2-n}\text{Cl}_n$ в качестве опорного:

$$\Delta H_f^0 (\text{CHClBrI}, \text{газ}) = 14,3 \text{ ккал/моль.}$$

Использование других опорных рядов, а также метода средних энергий связей, приводит к очень близким результатам.

Фторхлорбромоидметан. Сопоставление рядов $\text{CClBrI}_{2-n}\text{F}_n$ и $\text{CHBrI}_{2-n}\text{F}_n$ (опорный) приводит к величине:

$$\Delta H_f^0 (\text{CFClBrI}, \text{газ}) = -29,8 \text{ ккал/моль.}$$

В данном случае разности ΔH_f^0 соответствующих членов двух сходных рядов очень невелики, это повышает надежность оценки ΔH_f^0 сравнительным методом. Близкие результаты получаются и при использовании других рядов, например, $\text{CBrICl}_{2-n}\text{F}_n$ и $\text{Cl}_2\text{Cl}_{2-n}\text{F}_n$ (опорный).

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендуемые значения энталпий образования для всех 70 галогензамещенных метана приведены в таблице.

Погрешность величин, выбранных по наиболее надежным экспериментальным данным, выражена 95%-ным доверительным интервалом (при этом дополнительно учитывались погрешности определения всех вспомогательных величин). Исключение составляют лишь CF_2Cl_2 и CFCl_3 , для которых из-за недостаточной исследованности использованных экспериментальных методов оценка погрешности сделана с учетом всей совокупности полученных опытных данных и не имеет строгой статистической основы.

Погрешность величин, найденных методами приближенной оценки, в таблице не приведена. Вероятно, для большинства соединений она не превышает 3—5 ккал/моль. Это можно аргументировать следующими соображениями:

1. Оценки проводились разными методами, причем расхождение результатов, как отмечено выше, было сравнительно невелико.

2. В ряде случаев экспериментальных данных оказалось достаточно для применения аддитивных схем, учитывающих окружение атомов (схемы Аллена⁹⁸ и Бернштейна^{9, 102}).

3. При расчетах сравнительным методом широко варьировали как исследуемые, так и опорные ряды. Для каждой из оцениваемых величин кроме приведенного в тексте обычно выполнялись еще 6—8 вариантов расчета; при достаточном «сходстве» сопоставляемых рядов результаты различались незначительно.

4. Расчет по средним энергиям связей проводили лишь для узких групп соединений — главным образом в рядах, состоящих из трех членов, для которых к тому же энталпия образования меняется не очень сильно. При таких условиях даже оценки, выполненные этим сравнительно грубым методом, не могли привести к большим ошибкам.

В некоторых случаях, однако, погрешность оцененных величин ΔH_f^0 может быть значительно больше. Это относится, прежде всего, к тетраиодметану, для которого энталпия образования получена экстраполяцией экспериментальных данных, имеющихся для первых трех членов

Энталпии образования галогензамещенных метана

Соединение	$\Delta H_f^0, 298, 15$ (газ)		Соединение	$\Delta H_f^0, 298, 15$ (газ)	
	ккал/моль	кДж/моль		ккал/моль	кДж/моль
Экспериментальные значения					
CH_4	-17,85 ± 0,06	-74,68 ± 0,25	CBrI_3	75,5	315,9
CH_2F_2	-108,09 ± 0,42	-452,2 ± 1,8	CH_2FCl	-58,8	-246,0
CHF_3	-166,72 ± 0,64	-697,6 ± 2,7	CHF_2Cl	-111,6	-466,9
CF_4	-223,0 ± 0,4	-933,0 ± 1,7	CHFCl_2	-64,7	-270,7
CH_3Cl	-19,58 ± 0,16	-81,9 ± 0,7	CH_2FBr	-48,4	-202,5
CH_2Cl_2	-22,76 ± 0,08	-95,23 ± 0,33	CHF_2Br	-99,7	-417,1
CHCl_3	-24,54 ± 0,37	-102,7 ± 1,5	CHFBr_2	-39,7	-166,1
CCl_4	-22,86 ± 0,16	-95,6 ± 0,7	CH_2FI	-38,7	-161,9
CF_2Cl	-169,27 ± 0,81	-708,2 ± 3,4	CHF_2I	-89,5	-374,5
CF_2Cl_2	-115,4 ± 2,0	-481,6 ± 8,4	CHF_2	-14,4	-60,2
CFCl_3	-67,5 ± 2,5	-282,4 ± 10,5	CH_2ClBr	-10,2	-42,7
CH_3Br	-8,94 ± 0,30	-37,4 ± 1,3	CHCl_2Br	-11,0	-46,0
CF_2Br	-155,38 ± 0,65	-650,1 ± 2,7	CHClBr_2	2,1	8,8
CCl_3Br	-10,28 ± 0,35	-43,0 ± 1,5	CH_2ClI	1,7	7,1
CH_3I	3,40 ± 0,21	14,2 ± 0,9	CHCl_2I	-0,6	-2,5
CH_2I_2	28,9 ± 0,7	120,9 ± 2,9	CHCl_2	27,2	113,8
CF_3I	-140,8 ± 0,7	-589,1 ± 2,9	CH_2BrI	14,8	61,9
			CHBr_2I	28,2	118,0
			CHBrI_2	43,0	179,9
			CF_2ClBr	-103,1	-431,4
CH_3F	-55,6	-232,6	CFCl_2Br	-55,0	-230,1
CH_2Br_2	1,77	7,4	CFClBr_2	-42,4	-177,4
CHBr_3	14,33	60,0	CF_2ClI	-91,7	-383,4
CBr_4	28,73	120,2	CFCl_2I	-42,3	-177,0
CHI_3	58,7	245,6	CFCl_2	-16,3	-68,2
Cl_4	92,7	387,9	CF_2BrI	-76,3	-319,2
CF_2Br_2	-90,9	-380,3	CFBr_2I	-14,8	-64,9
CFBr_3	-29,5	-123,4	CFBrI_2	0,7	2,9
CF_2I_2	-60,8	-254,4	CCl_2BrI	13,8	57,7
CFI_3	17,0	71,1	$\text{CCl}_2\text{Br}_2\text{I}$	28,5	119,2
CCl_2Br_2	2,5	10,5	CClBr_2I_2	42,4	177,4
CCl_2Br_3	15,5	64,9	CHFClBr_2	-51,4	-215,1
CCl_3I	-0,6	-2,5	CHFClI	-40,0	-167,4
CCl_2I_2	26,0	108,8	CHFBrI	-27,8	-116,3
CCl_3I	57,1	238,9	CHClBr_2I	14,3	59,8
CBr_3I	43,5	182,0	CFClBrI	-29,8	-124,7
CBr_2I_2	59,1	247,3			

ряда $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$. Вследствие накопления ошибок погрешность оцененной величины ΔH_f^0 (CI_4 , газ) может составлять 10—12 ккал/моль. По тем же соображениям погрешность рассчитанного значения ΔH_f^0 (CBr_4 , газ) может доходить до 5—6 ккал/моль. В меньшей степени сказанное выше относится ко всем триод- и трибромзамещенным метана, энталпии образования которых получены оценкой.

Хотя экспериментальные данные имеются лишь для сравнительно небольшого числа галогензамещенных метана, а достоверность оцененных величин ограничена, все же некоторые термохимические закономерности для этого класса соединений очевидны. Прежде всего, не подлежит сомнению, что в общем случае зависимость энталпии образования от n в рядах типа $\text{CX}_{4-n}\text{Y}_n$ не является линейной. Для ряда $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ по мере возрастания n наблюдается более быстрый рост этой функции по сравнению с тем, который следует из линейного уравнения. В рамках модели атом-атомных взаимодействий это означает, что в ряду $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ энергии связей не остаются постоянными. Дополнительная стабилизация молекул, возникающая при последовательном замещении Н на F, может быть вызвана, например, взаимодействием атомов фтора, не

связанных непосредственно^{9, 102}. Стабилизация по мере накопления атомов фтора наблюдается также и в рядах $\text{CF}_{4-n}\text{Cl}_n$, CF_{4-n}Br и $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$, но здесь она менее резко выражена.

В ряду $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ энталпия образования по абсолютной величине максимальна для трихлорметана. Таким образом, в этом случае экспериментальные данные не могут быть правильно описаны ни одной из предложенных расчетных схем. Поскольку для всех пяти соединений этого ряда экспериментальные значения энталпий образования достаточно надежны, следует предположить, что расчетные схемы^{9, 98, 102} недостаточно полно учитывают взаимодействие несвязанных атомов. Отметим, что сходная картина наблюдается и в других хлороганических соединениях — так, например, среди исследованных хлорэтанов энталпия образования по абсолютной величине максимальна для 1,1,2,2-тетрахлорэтана⁴. По-видимому, по мере накопления атомов хлора у одного атома углерода энергия взаимодействия несвязанных атомов не остается постоянной; в результате незначительная стабилизация молекул хлорзамещенных метана у первых членов ряда $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ сменяется дестабилизацией при полном хлорировании.

Ранее в некоторых работах было сделано заключение, что в рядах галогензамещенных метана энталпия образования линейно зависит от состава^{109, 110}. Этот вывод является естественным следствием неудачного выбора опорных величин. В работах^{109, 110} в качестве таковых взяты не результаты наиболее надежных экспериментальных определений, а данные справочника³; для получения этих данных широко использовались расчетные методы, в основе которых уже заложена линейная зависимость¹⁰.

Анализ данных, приведенных в книге Сталла, Вэстрама и Зинке⁶, приводит к выводу, что эти данные нередко взаимно противоречивы. В качестве примера достаточно привести следующий ряд⁶:

	CH_2F_2	CHClF_2	CCl_2F_2
ΔH_f^0 , ккал/моль	—108,24	—119,9	—115,0

Противоречивость некоторых численных данных в⁶ является следствием того, что авторы этой книги без пересчета привели довольно большое число значений ΔH_f^0 , полученных в работе Маслова¹¹¹. Из работы¹¹¹ взято и значение ΔH_f^0 (CHClF_2 , газ), оказавшееся резко выпадающим в приведенном выше ряду. Между тем оценка ΔH_f^0 в¹¹¹ проводилась только по простой аддитивной схеме, в которой энергии связи во всех галогензамещенных метана предполагались постоянными и равными энергиям связей в тетрагалогенпроизводных. Что касается выбора опорных величин для расчета в работе¹¹¹, то он в настоящее время устарел и сильно отличается от выбора, сделанного в книге⁶.

Для дальнейшего уточнения термохимических свойств галогензамещенных метана необходимо увеличение числа надежных опорных величин ΔH_f^0 . С одной стороны, это позволило бы уточнить оценку ΔH_f^0 по существующим расчетным схемам, а с другой — исследовать более детально зависимость ΔH_f^0 от состава для галогензамещенных метана и реальные возможности расчетных схем.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Патрик, в кн. Успехи химии фтора, «Химия», М.—Л., 1964.
2. В. П. Колесов, в сб. Современные проблемы физической химии, вып. 6, стр. 104 (1972).
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ред. В. П. Глушко, Изд-во АН СССР, М., 1962.

4. Термические константы веществ, вып. 4, ред. В. П. Глушко, ВИНИТИ, М., 1970.
5. Б. Ф. Юдин, Г. А. Хачкурузов, Сборник трудов ГИПХ, вып. 42, стр. 132 (1959).
6. Д. Сталь, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», М., 1971.
7. Technical Note 270-3, U. S. Department of Commerce, Nat. Bur. Standards, 1968.
8. J. D. Cox, G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, London — N. Y., Acad. Press, 1970.
9. H. J. Bernstein, J. Phys. Chem., 69, 1550 (1965).
10. C. M. Скуратов, В. П. Колесов, Ж. физ. химии, 35, 1156 (1961).
11. JANAF Thermochemical Tables, Nat. Bur. Standards, U. S. Government Printing Office, Washington, 1971.
12. J. Chem. Thermodynamics, 7, 1 (1975).
13. Committee on data for science and technology (CODATA); Bulletin, № 10, Dec. 1973. ICSU CODATA Central Office Frankfurt/Main.
14. Experimental Thermochemistry, ed. F. D. Rossini, Intersci. Publ., N. Y., 1956.
15. Experimental Thermochemistry, v. II, ed. H. A. Skinner, Intersci. Publ., N. Y.—London, 1962.
16. G. Pilcher, H. A. Skinner, A. S. Pell, A. E. Pope, Trans. Faraday Soc., 59, 316 (1963).
17. C. A. Neugebauer, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 60, 1318 (1956).
18. В. П. Колесов, А. М. Мартынов, С. М. Штегер, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 36, 2078 (1962).
19. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. 2, Изд-во МГУ, 1966.
20. J. R. Lacher, J. J. McKinley, C. M. Snow, L. Michel, G. Nelson, J. D. Park, J. Am. Chem. Soc., 71, 1330 (1949).
21. J. R. Lacher, E. Emery, E. Bohmfalk, J. D. Park, J. Phys. Chem., 60, 492 (1956).
22. J. R. Lacher, A. Kianpour, F. Oetting, J. D. Park, Trans. Faraday Soc., 52, 1500 (1956).
23. P. Fowell, J. R. Lacher, J. D. Park, Там же, 61, 1324 (1965).
24. H. Wartenberg, Z. anorg. allgem. Chem., 258, 356 (1949).
25. F. W. Kirkbride, F. G. Davidson, Nature, 174, 79 (1954).
26. H. Wartenberg, J. Schiefer, Z. anorg. Chem., 278, 326 (1955).
27. А. Ф. Воробьев, С. М. Скуратов, Ж. неорг. химии, 5, 1398 (1960).
28. В. П. Колесов, И. Д. Зенков, С. П. Алексин, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 36, 910 (1962).
29. В. П. Колесов, И. Д. Зенков, С. М. Скуратов, Там же, 36, 2082 (1962).
30. В. П. Колесов, И. Д. Зенков, С. М. Скуратов, Там же, 37, 720 (1963).
31. В. П. Колесов, Докт. дисс., МГУ, Москва, 1970.
32. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. of Research Nat. Bur. Standards, 71A, 105 (1967).
33. E. Greenberg, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 72, 222 (1968).
34. A. S. Carson, W. Carter, J. R. Pedley, Proc. Roy. Soc., A, 260, 550 (1961).
35. H. Duus, Ind. Eng. Chern., 47, 1445 (1955).
36. C. A. Neugebauer, Dissertation Abstr., 17, 1478 (1957).
37. В. Ф. Байбуз, ДАН СССР, 140, 1358 (1961).
38. В. Ф. Байбуз, В. А. Медведев, Сборник трудов ГИПХ, вып. 49, стр. 84 (1962).
39. C. A. Goy, H. O. Pritchard, J. Phys. Chem., 69, 3040 (1965).
40. D. M. Golden, R. Walsh, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 87, 4053 (1965).
41. J. W. Coomber, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 63, 1394 (1967).
42. J. W. Coomber, E. Whittle, Там же, 63, 608 (1967).
43. G. D. Mendenhall, D. M. Golden, S. W. Benson, J. Phys. Chem., 77, 2707 (1973).
44. C. Furuyama, D. M. Golden, S. W. Benson, Там же, 72, 4713 (1968).
45. K. D. King, D. M. Golden, S. W. Benson, Там же, 75, 987 (1971).
46. K. C. Ferguson, E. N. Okafo, E. Whittle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, 295.
47. Committee on data for science and technology (CODATA); Tentative set of key values for thermodynamics, part IV, Jan. 1974.
48. V. B. Parker, Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes, Nat. Bur. Standards, Washington, 1965.
49. J. D. Cox, J. B. Pedley, A. Kirk, S. Seilman, L. G. Heath, Computer Analysis of Thermochemical Data; Catch Tables, Halogen Compounds Carton and Co., Sussex, 1972.
50. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ред. В. П. Глушко, Изд-во АН СССР, М., «Наука», 1978.
51. Г. Д. Бурдун, Единицы физических величин, Гос. изд-во стандартов, М., 1963.
52. Измерительная техника, 1964, № 10, 22.
53. International Union of Pure and Applied Chemistry. Information Bull. № 37, April 1970.
54. F. D. Rossini, J. of Research Nat. Bur. Stand., 6, 37 (1931).
55. E. J. Prosen, F. D. Rossini, Там же, 34, 263 (1945).
56. D. A. Pittam, G. Pilcher, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, 2224.
57. C. A. Neugebauer, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 62, 1043 (1958).

58. P. Corbett, A. M. Tarr, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 59, 1609 (1963).
59. H. Wartenberg, R. Schutte, Z. anorgan. allgem. Chem., 211, 222 (1933).
60. O. Ruff, O. Bretschneider, Там же, 217, 19 (1934).
61. R. S. Jessup, R. E. McCoskey, R. A. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 77, 244 (1955).
62. D. W. Scott, W. D. Good, G. Waddington, Там же, 77, 245 (1955).
63. D. W. Scott, W. D. Good, G. Waddington, J. Phys. Chem., 60, 1080 (1956).
64. J. D. Cox, H. A. Gundry, A. J. Head, Trans. Faraday Soc., 61, 1594 (1965).
65. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. of Research Nat. Bur. Stand., 69A, 137 (1965).
66. J. A. Walker, The 22-th Calorimetry Conference of USA, June, 1967.
67. N. Berthelot, Ann. chim. phys., 23, 214 (1881).
68. J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Barth, Leipzig, 1882—1886.
69. R. A. Fletcher, G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 67, 3191 (1971).
70. M. Berthelot, L. Ogier, Ann. chim. phys., 23, 225 (1881).
71. L. Smith, L. Bjellerup, S. Krook, H. Westermark, Acta Chem. Scand., 7, 65 (1953).
72. J. R. Lacher, A. Amador, J. D. Park, Trans. Faraday Soc., 63, 1608 (1967).
73. A. T. Hu, G. C. Sinke, J. Chem. Thermodynamics, 1, 507 (1969).
74. M. Berthelot, Ann. chim. phys., 23, 126 (1873).
75. Н. А. Каблуков, Ф. М. Перельман, Ж. общ. химии, 1, 1249 (1931).
76. F. W. Kirkbride, J. Appl. Chem., 6, 11 (1956).
77. M. Bodenstein, P. Günther, F. Hoffmeister, Angew. Chem., 39, 875 (1926).
78. C. Neugebauer, Dissert. Abstr., 17, 1478 (1957).
79. A. Lord, H. O. Pritchard, J. Chem. Thermodynamics, 1, 495 (1969).
80. J. H. Sullivan, N. Davidson, J. Chem. Phys., 19, 143 (1951).
81. W. Mears, R. Stahl, Thermochem. Bull., 2, 5 (1956).
82. A. Lord, C. A. Goy, H. P. Pritchard, J. Phys. Chem., 71, 2705 (1967).
83. C. A. Goy, A. Lord, H. O. Pritchard, Там же, 71, 1086 (1967).
84. J. W. Coomber, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 63, 2656 (1967).
85. D. E. Petersen, K. S. Pitzer, J. Phys. Chem., 61, 1252 (1957).
86. B. Bak, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd., 24, 3 (1948).
87. K. Hartley, H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 46, 1019 (1950).
88. A. S. Carson, E. M. Carson, B. Wilmhurst, Nature, 170, 320 (1952).
89. G. P. Adams, A. S. Carson, P. G. Laye, Trans. Faraday Soc., 45, 494 (1949).
90. K. S. Ferguson, E. N. Okafo, E. Whittle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, 295.
91. M. Berthelot, Ann. chim. phys., 21, 296 (1900).
92. A. S. Carson, K. Hartley, H. A. Skinner, Nature, 1948, 725.
93. A. S. Carson, K. Hartley, H. A. Skinner, Proc. Roy. Soc., A195, 500 (1949).
94. H. Mackle, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., 1948, 1161.
95. R. J. Nichol, A. R. Ubbelohde, Там же, 1952, 415.
96. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, М., 1953.
97. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
98. T. L. Allen, J. Chem. Phys., 31, 1039 (1959).
99. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, S. Shaw, R. Walsh, Chem. Rev., 69, 279 (1969).
100. G. R. Somayajulu, B. J. Zwolinski, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, 1971.
101. K. Pihlaja, Acta Chem. Scand., 25, 451 (1971).
102. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263 (1952).
103. J. A. Lacher, H. A. Skinner, J. Chem. Soc. A, 1968, 1034.
104. J. L. Margrave, J. Chem. Phys., 24, 475 (1956).
105. V. H. Dibeler, R. M. Reese, J. of Research Natl. Bur. Stand., 54, 127 (1955).
106. J. W. Strong, R. N. Pease, J. Chem. Phys., 10, 79 (1942).
107. M. S. Kharasch, J. of Research Nat. Bur. Stand., 2, 359 (1929).
108. J. W. Edwards, P. A. Small, Nature, 202, 1329 (1964).
109. Ю. Г. Папулов, Л. В. Чулкова, В. П. Левин, А. Е. Степаньян, Ж. структ. химии, 13, 709 (1972).
110. Ю. Г. Папулов, в сб. Свойства веществ и строение молекул, Калинин, Изд. Калининского гос. ун-та, 1974.
111. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Химия и технология топлив и масел, 1958, № 10, 50.