

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 энтальпий образования для 17 соединений. Рассмотрены возможности современных методов приближенного расчета для оценки энтальпий образования галогензамещенных метана. Рекомендованы значения энтальпий образования всех 70 галогензамещенных метана и оценена их достоверность.

Библиография — 111 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1145
II. Методы определения энтальпий образования галогензамещенных метана	1147
III. Ключевые величины и единицы измерения	1150
IV. Анализ экспериментальных данных по термохимии галогензамещенных метана и выбор рекомендуемых значений энтальпий образования	1150
V. Методы приближенной оценки энтальпий образования галогензамещенных метана	1157
VI. Оценка энтальпий 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<sup>1, 2</sup>. 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 энтальпиям

образования противоречивы<sup>3-9</sup>. Это вызвано прежде всего сложностью экспериментального определения энтальпий образования галогенорганических соединений, особенно полизамещенных<sup>2, 5</sup>. Поэтому, как показывает критический анализ имеющихся данных, надежные значения энтальпий 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<sup>5, 9, 10</sup>. Другой источник противоречий в рекомендуемых значениях энтальпий 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 Хачкурузов<sup>5</sup>, пользуясь 17 выбранными ими «опорными» величинами  $\Delta H_f^\circ$ , оценили приближенными методами энтальпии образования других галогензамещенных метана. На основе их работы в справочнике<sup>3</sup> представлены данные для 46 соединений. Этот справочник до настоящего времени представляет собой наиболее полную сводку термодимических констант в рассматриваемой области. Бернштейн<sup>9</sup> оценил предложенным им методом энтальпии образования 35 соединений состава  $\text{C}_n\text{Cl}_m\text{Br}_p\text{F}_{4-m-n-p}$ . Однако оценки энтальпий образования приближенными методами допускают еще больший произвол, чем выбор между экспериментальными значениями. Результаты такой оценки всецело зависят как от выбора «опорных» величин  $\Delta H_f^\circ$ , так и от выбора метода оценки. Оценку энтальпий образования галогензамещенных метана, выполненную в<sup>5</sup> и<sup>9</sup>, для некоторых групп соединений нельзя признать удачной. Так, полученные в<sup>5</sup> значения энтальпий образования фторхлорметанов ( $\text{CH}_2\text{FCl}$ ,  $\text{CHFCl}_2$  и  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) оказались сильно сдвинутыми, главным образом вследствие неправильного выбора «опорных» величин  $\Delta H_f^\circ$  для фторметанов ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CHF}_3$ ), а также вследствие некритического использования методов расчета<sup>10</sup>. В работе Бернштейна<sup>9</sup> вызывает большие сомнения выбор величины  $\Delta H_f^\circ$  для  $\text{CBr}_4$ , которая служит основой для расчета энтальпий образования других бромпроизводных.

Вышедшие в последние годы справочные издания<sup>4, 7, 8, 11</sup> содержат тщательно отобранный материал по энтальпиям образования галогензамещенных метана, однако они включают в себя лишь сравнительно небольшое число результатов, полученных опытным путем.

В настоящей статье дана обобщенная сводка данных по энтальпиям 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 энтальпиях образования галогензамещенных метана. Проанализированы описанные в литературе методы приближенного расчета энтальпий образования галогензамещенных метана и их теоретические основы; даны рекомендации по использованию этих методов.

На базе критически отобранных наиболее надежных величин энтальпий образования (17 значений), использования методов приближенного расчета в их совокупности, а также обнаруженных закономерностей в  $\Delta H_f^\circ$  рекомендованы значения энтальпий образования для

70 галогензамещенных метана. Все рекомендованные значения  $\Delta H^\circ$  пересчитаны на основе ключевых величин, принятых в 1972—1975 гг. Международной комиссией КОДАТА<sup>12, 13</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

Наиболее универсальный метод определения энтальпий образования твердых и жидких органических соединений основан на измерении их энтальпий сгорания в кислороде при повышенном давлении<sup>14, 15</sup>. Этот метод, разработанный Бертло и известный под названием метода калориметрической бомбы, для очень большого числа органических соединений сравнительно простого состава ( $C_aH_bO_cN_d$ ) 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<sup>2, 14, 15</sup>. 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<sup>14, 15</sup>. В настоящее время при определении энтальпии сгорания жидких и твердых галогенорганических соединений в принципе может быть достигнута точность около  $\pm 0,01 \div 0,02\%$ , что обычно соответствует определению стандартной энтальпии образования с погрешностью, не превышающей нескольких десятых ккал/моль<sup>14, 15</sup>. 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.

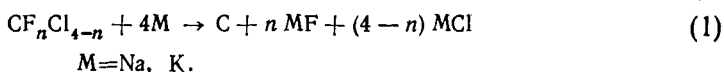
Для газообразных органических соединений успешно применяется метод определения энтальпий сгорания в струе кислорода при давлении, близком к атмосферному<sup>14, 16</sup>. В случае галогензамещенных этот метод применим к соединениям с невысоким содержанием галогена, как правило, к моногалогензамещенным<sup>16</sup>. Более сложным является определение энтальпий образования газообразных соединений с высоким содержанием галогенов, или же содержащих разные галогены. Их энтальпии сгорания также иногда определяют методом сжигания в кислороде в калориметрической бомбе<sup>2, 17, 18</sup>. 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 энтальпий 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  $\Delta H^\circ$  газофазных каталитических реакций сконструировали оригинальный изотермический калориметр компенсационного типа<sup>14, 19, 20</sup>. Этот калориметр авторы чаще всего использовали для измерения энтальпий реакций присоединения по двойной связи (хлорирование, бромирование, гидробромирование и т. д.). Но в некоторых случаях были определены энтальпии гидрогенизации галогенорганических соединений с

полным или частичным замещением галогена на водород<sup>21-23</sup>. Эти работы дали возможность рассчитать стандартные энтальпии образования отдельных галогенпроизводных алканов, в частности метана.

При определении энтальпий газофазных реакций очень большое значение имеет подбор катализатора и условий проведения реакции. Воспроизводимость результатов измерений, как правило, довольно высокая —  $0,1 \div 0,2$  ккал/моль. Но в некоторых случаях наблюдаются существенные расхождения с данными, полученными другими методами<sup>16</sup>. Так, в случае хлористого метила расхождение составляет около 1 ккал/моль; оно, вероятно, связано с неучтенными систематическими ошибками при определении  $\Delta H^\circ$  каталитической реакции (например, обусловленными недостаточной инертностью катализатора<sup>16</sup>).

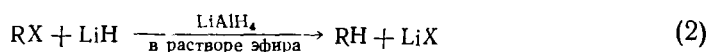
Для определения энтальпий образования хлорфторуглеродов, в частности хлорфторметанов, был использован метод<sup>24-30</sup>, основанный на измерении энтальпий реакций этих соединений со щелочными металлами:



Эта реакция инициируется электрической дугой, энергию которой, таким образом, необходимо точно измерять. В результате ее обычно образуется аморфный и высокодисперсный углерод. Поскольку энтальпия 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 нацело<sup>31</sup>. 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 энтальпии сгорания углерода. Определение энтальпий реакций с щелочными металлами возможно лишь для ограниченного круга веществ. По точности этот метод значительно уступает методу определения энтальпий сгорания в кислороде. Использование его для хлорфторметанов оправдано тем, что для этой группы соединений, как правило, неприменимы более точные термохимические методики<sup>31</sup>.

Другие методы еще более специфичны. Применение метода сжигания во фторе, который в последние годы успешно используется для определения энтальпий образования фторидов и некоторых других классов соединений, в случае галогензамещенных метана ограничивается определением энтальпии образования четырехфтористого углерода<sup>32, 33</sup>.

Метод, основанный на измерении энтальпий реакций восстановления галогензамещенных литийалюминийгидридом, успешно применен для некоторых соединений метанового ряда<sup>34</sup>. 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). Энтальпии образования  $\text{LiH}$ ,  $\text{RH}$  и  $\text{LiX}$  известны, поэтому вычисление энтальпии образования  $\text{RX}$  не встречает затруднений. Этот метод применим главным образом для моногалогенпроизводных. В отдельных случаях для определения энтальпий образования галогензамещенных метана измерялись энтальпии реакций их термического разложения<sup>17, 35</sup>. Определение энтальпий образования некоторых фторхлорзамещенных метана было выполнено методом взрыва в сферической бомбе<sup>37, 38</sup>. 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 энтальпии 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 энтальпию реакции, пользуясь уравнением:

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

Расчет  $\Delta H_T^0$  реакции по уравнению (3) может быть выполнен двумя способами. Чаще всего  $\Delta H_T^0$  вычисляют из температурной зависимости  $K_p$  в предположении постоянства величины  $\Delta S_T^0$ . Если же значения  $\Delta S_T^0$  данной реакции можно вычислить независимым методом, возможен прямой расчет  $\Delta H_T^0$ . 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 энтальпий 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  $\Delta H_T^0$  из температурной зависимости  $K_p$ .

В ряде тщательно выполненных в последние годы работ<sup>39-46</sup> 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  $\Delta H_T^0$  некоторые из этих работ успешно конкурируют с измерениями  $\Delta H_T^0$  прямыми калориметрическими методами.

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

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

### III. КЛЮЧЕВЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для обеспечения взаимной согласованности всех рекомендованных термодинамических величин в настоящей статье использована единая система ключевых величин, которая разработана и принята Комитетом по численным данным для науки и техники (КОДАТА). При вычислении энтальпии образования галогензамещенных метана использованы следующие ключевые величины  $\Delta H_f^0$ , ккал/моль:  $-68,315 \pm 0,010$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , ж.);  $-94,051 \pm 0,031$  ( $\text{CO}_2$ , газ);  $-80,15 \pm 0,16$  ( $\text{F}_{aq}^-$ );  $-39,933 \pm 0,021$  ( $\text{Cl}_{aq}^-$ );  $-29,039 \pm 0,35$  ( $\text{Br}_{aq}^-$ );  $7,388 \pm 0,026$  ( $\text{Br}_2$ , газ);  $-8,695 \pm 0,041$  ( $\text{HBr}$ , газ);  $-57,433 \pm 0,015$  ( $\text{Na}_{aq}^+$ );  $-60,271 \pm 0,025$  ( $\text{K}_{aq}^+$ );  $-22,063 \pm 0,031$  ( $\text{HCl}$ , газ);  $6,30 \pm 0,19$  ( $\text{HI}$ , газ);  $14,919 \pm 0,019$  ( $\text{I}_2$ , газ)<sup>12, 13, 47</sup>. Все приведенные в статье величины  $\Delta H_f^0$  относятся к стандартному состоянию веществ и 298,15 К.

Наиболее существенное отличие принятой системы ключевых величин от использованных в наиболее распространенных справочных изданиях<sup>4, 7</sup> состоит в уточнении значения  $\Delta H_f^0$  ( $\text{F}_{aq}^-$ ). Остальные величины остались без изменения или изменены очень незначительно.

В ряде случаев для расчета энтальпий образований галогензамещенных метана необходимо знать, кроме перечисленных выше, еще и другие величины (энтальпии испарения, разбавления и т. д.). Эти вспомогательные величины взяты из справочников<sup>4, 7</sup> и работ<sup>48, 49</sup>. При расчете энтальпий реакций из констант равновесия были использованы уточненные значения термодинамических функций<sup>50</sup>.

Энтальпии образования соединений в подавляющем большинстве термодинамических 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.<sup>51, 52</sup>. Эти единицы связаны соотношением  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ дж}$ <sup>14</sup>. Значения атомных весов приняты по данным<sup>53</sup>.

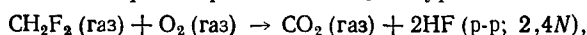
### IV. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ТЕРМОХИМИИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА И ВЫБОР РЕКОМЕНДУЕМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

**Метан.** Библиография работ до 1970 г. по определению энтальпии сгорания метана приведена в<sup>4</sup>. Наиболее точной является работа Россини<sup>54</sup>. После введения поправок на приведение газа к идеальному состоянию<sup>55</sup> и на изменение атомных весов данные<sup>54</sup> приводят к величине  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CH}_4$ , газ)  $= -17,88 \pm 0,08$  ккал/моль<sup>3, 4</sup>. В 1972 г. Питтем и Пилчер<sup>56</sup> вновь определили энтальпию сгорания газообразного метана в усовершенствованном калориметре с горелкой<sup>16</sup> и получили  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CH}_4$ , 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 работ<sup>54</sup> и<sup>56</sup> невелико, в качестве рекомендо-

ванной величины  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_4$ , газ) целесообразно принять среднее взвешенное, т. е.

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

**Дифторметан.** В работе<sup>57</sup> определена энтальпия сгорания дифторметана в калориметре с вращающейся бомбой. Поскольку растворимость и теплоты растворения  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в растворе  $\text{HF}$  не были известны, градуировка калориметра производилась в трех сериях опытов: в стандартизированных условиях, при содержании в бомбе 50 см<sup>3</sup> воды и при содержании в бомбе 50 см<sup>3</sup> раствора  $\text{HF}$ . Такой способ позволил авторам<sup>57</sup> 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  $\text{CO}_2$  и  $\text{HF}$ , при сгорании не получалось. Обнаружено лишь небольшое количество несгоревшего дифторметана. Изменение энтальпии при сгорании  $\text{CH}_2\text{F}_2$  по уравнению



вычисленное нами по результатам отдельных приведенных в<sup>57</sup> опытов, составляет  $-139,83 \pm 0,20$  ккал/моль. Этому соответствует значение  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ , газ) =  $-108,09 \pm 0,42$  ккал/моль.

**Трифторметан.** Авторы<sup>57</sup> определили энтальпию сгорания  $\text{CHF}_3$  тем же методом, что и в случае  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (см. выше). Из их данных, с учетом принятых выше ключевых величин, следует:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CHF}_3$ , газ) =  $-166,47 \pm 0,90$  ккал/моль.

В работах<sup>58</sup> и<sup>42</sup> изучено равновесие реакции



Расчетом по третьему закону термодинамики с использованием уточненных значений термодинамических функций<sup>50</sup> получено для этой реакции<sup>42, 58</sup>:  $\Delta H^\circ$  (4) =  $-4,26 \pm 0,11$  ккал/моль. Кумбер и Уитл<sup>41</sup> исследовали также равновесие реакции



Их данные приводят к величине  $\Delta H^\circ$  (5) =  $3,287 \pm 0,075$  ккал/моль.

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

Значения  $\Delta H_f^\circ$ , полученные двумя разными методами, согласуются в пределах экспериментальных ошибок. Рекомендуемая величина является средним взвешенным из двух приведенных выше значений:

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

**Четырехфтористый углерод.** На примере  $\text{CF}_4$  особенно отчетливо видно, насколько трудной задачей является надежное определение энтальпий образования галогенорганических соединений с высоким содержанием галогенов. В 15 работах, выполненных в период с 1933 по 1965 г., для определения  $\Delta H_f^\circ$  использовались различные методы: сжигание углерода во фторе<sup>59, 60</sup>, сжигание метана во фторе<sup>61</sup>, реакция  $\text{CF}_4$  с калием<sup>24, 25</sup> и натрием<sup>27</sup>, термическое разложение тетрафторэтилена<sup>17, 35</sup>, сжигание политетрафторэтилена<sup>62, 63</sup> и докозафторбициклогексила<sup>64</sup> в кислороде в условиях, приводящих к резко различному

содержанию  $\text{CF}_4$  в продуктах сгорания, взрыв в сферической бомбе <sup>37, 38</sup> и т. д. Однако полученные результаты не отличались высокой точностью, а максимальное их расхождение составляло более 70 ккал/моль (от  $-162$  ккал/моль <sup>59</sup> до  $-235$  ккал/моль <sup>24</sup>).

Наиболее надежные результаты получены в последние годы прямым измерением энтальпии фторирования графита <sup>32, 33</sup>. Домалски и Армстронг <sup>32</sup> сжигали во фторе смесь графита с тефлоном. Гринберг и Хаббард <sup>33</sup> добились высокой степени сгорания графита, удачно подобрав инициатор реакции (порошок кремния). Продукты сгорания в обоих случаях тщательно анализировали; примесь  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{C}_3\text{F}_8$  в продуктах была очень небольшой. Полученные значения  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_4$ , газ) прекрасно согласуются:  $-222,87 \pm 0,38$  ккал/моль <sup>32</sup> и  $-223,05 \pm 0,20$  ккал/моль <sup>33</sup>. Близкие результаты получены также в <sup>65</sup> из измерения энтальпии сгорания тефлона во фторе:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_4$ , газ) =  $-222,0$  ккал/моль, и в <sup>66</sup> из определения энтальпии реакции между дицианом и трехфтористым азотом:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_4$ , газ) =  $-223,23 \pm 0,5$  ккал/моль. По данным <sup>32, 33</sup> принято <sup>4</sup>:

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

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

**Хлорметан.** Энтальпию сгорания газообразного хлорметана определяли Бертло <sup>67</sup> и Томсен <sup>68</sup>; точность их результатов невысока. Позднее в работах <sup>21–23</sup> была определена энтальпия гидрогенизации  $\text{CH}_3\text{Cl}$  до метана; эти данные приводят к величине  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ , газ) =  $-20,6$  ккал/моль <sup>4</sup>. Очень близкие значения  $\Delta H_f^\circ$  получены по результатам работ <sup>21, 22</sup> в <sup>3, 6, 8</sup>. Несколько позже Флетчер и Пилчер <sup>69</sup> определили энтальпию сгорания хлорметана в калориметре с горелкой. Их данные приводят к величине

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

которую мы и рекомендуем, принимая во внимание надежность аппаратуры и методики в <sup>69</sup>. Близкое значение  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ , газ) =  $-19,32$  ккал/моль принято в <sup>7</sup>.

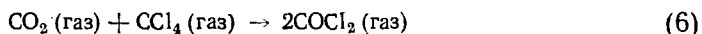
**Дихлорметан.** Определение энтальпий сгорания  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , выполненное Бертло и Ожье <sup>70</sup>, имеет лишь исторический интерес. Авторы <sup>71</sup> определили энтальпию сгорания  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в калориметре со стационарной бомбой. Полученному ими значению  $\Delta H_c^\circ$ , пересчитанному к  $25^\circ$ , соответствует  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ж.) =  $-28,74$  ккал/моль. Принимая во внимание энтальпию испарения, равную  $6,90 \pm 0,03$  ккал/моль <sup>4</sup>, находим:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , газ) =  $-21,84$  ккал/моль. Лахер и др. <sup>72</sup> измерили энтальпию гидрогенизации дихлорметана в газовой фазе при  $250^\circ\text{C}$  до метана и хлористого водорода. После пересчета к  $25^\circ$  их данные приводят к величине  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , газ) =  $-22,92$  ккал/моль. Авторы <sup>73</sup> в 1969 г. вновь определили энтальпию сгорания жидкого дихлорметана, используя для этого калориметр с вращающейся бомбой и очень чистый образец  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Их результат дает  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ж.) =  $-29,66 \pm 0,07$  ккал/моль, или  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , газ) =  $-22,76 \pm 0,08$  ккал/моль. Последняя величина является наиболее надежной и прекрасно согласуется с данными <sup>72</sup>.

**Трихлорметан.** В работах <sup>68, 74, 75</sup> определена энтальпия сгорания трихлорметана, но точность этих определений невысока. Данные <sup>71</sup> по энтальпии сгорания  $\text{CHCl}_3$ , пересчитанные к  $25^\circ$ , приводят к величине  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ , ж.) =  $-31,65$  ккал/моль. Киркбрайд <sup>76</sup> измерил энтальпию

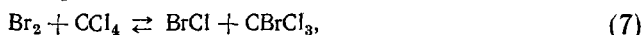


реакции между жидким трихлорэтаном и газообразным хлором; полученная величина позволяет установить лишь соотношение:  $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{ж.}) = \Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{ж.}) + 0,24 \text{ ккал/моль}$ . Наиболее надежны данные Хью и Зинке<sup>73</sup>, которые определили энтальпию сгорания весьма чистого образца трихлорметана в калориметре с вращающейся бомбой. Результат<sup>73</sup> приводит к величине  $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{ж.}) = -32,04 \pm 0,35 \text{ ккал/моль}$ , или (принимая во внимание  $\Delta H_v^0_{298,15} (\text{CHCl}_3, \text{ж.}) = 7,5 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}^4$ )  $\Delta H_f^0 (\text{CHCl}_3, \text{газ}) = -24,54 \pm 0,37 \text{ ккал/моль}$ .

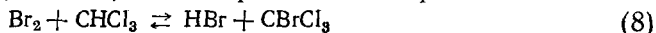
**Четыреххлористый углерод.** Определения энтальпии сгорания, выполненные Бергло<sup>74</sup> и Томсенем<sup>68</sup>, уступают по точности более поздним работам. Боденштейн с сотр.<sup>77</sup> определили энтальпию реакции  $\text{CCl}_4$  с водородом, протекающей в газовой фазе с образованием хлористого водорода и аморфного углерода. Для аморфного углерода  $\Delta H_f^0$  может заметно варьировать; приняв ее по<sup>17</sup>, Юдин и Хачкурузов<sup>5</sup> получили из<sup>77</sup>:  $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ}) = -24,7 \text{ ккал/моль}$ . Авторы<sup>37, 38</sup> методом взрыва нашли  $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ}) = -24,6 \pm 1,9 \text{ ккал/моль}$ . Нейгебауэр<sup>78</sup> измерил энтальпию 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.<sup>71</sup> определили энтальпию сгорания  $\text{CCl}_4$  в кислороде с большим количеством вспомогательного вещества — на  $\text{CCl}_4$  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 Причард<sup>79</sup> изучили равновесие



и нашли  $\Delta H_{298}^0 (6) = 16,8 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ . В зависимости от принятого значения энтальпии образования фосгена эта величина приводит к  $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ}) = -29,75 \pm 1,1$  или  $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ}) = -27,4 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$ . Авторы<sup>43</sup>, изучая равновесие



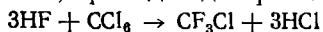
получили  $\Delta H_{298}^0 (7) = 8,84 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ ; пересчет этой величины с использованием уточненных значений термодинамических функций<sup>50</sup> дает  $\Delta H_{298}^0 (7) = 8,37 \pm 0,30 \text{ ккал/моль}$ . В работе<sup>80</sup> для реакции



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 Зинке<sup>73</sup>, которые определили  $\Delta H^0$  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 энтальпии испарения  $\Delta H_v^0_{298,15} (\text{CCl}_4, \text{ж.}) = 7,75 \pm 0,01 \text{ ккал/моль}^4$ )  $\Delta H_f^0 (\text{CCl}_4, \text{газ}) = -22,86 \pm 0,16 \text{ ккал/моль}$ .

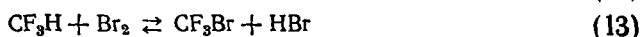
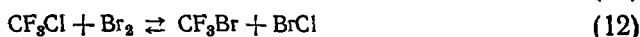
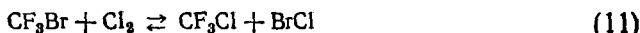
**Трифторхлорметан.** Значения  $\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{Cl}, \text{газ})$ , вычисленные из  $\Delta H^0$  реакций  $\text{CF}_3\text{Cl}$  с K<sup>25, 26</sup> или Na<sup>29, 30</sup>, значительно расходятся между собою:  $-176,2 \text{ ккал/моль}^{25}$ ;  $-167,0 \text{ ккал/моль}^{26}$  и  $-176,7 \text{ ккал/моль}^{29, 30}$ . Это расхождение, вероятно, является следствием многочисленных сложностей, возникающих при определении теплот реакций со щелочными металлами (см. выше). Данные<sup>81</sup> по измерению энтальпии реакций диспропорционирования, приводят для реакции



к величине  $-20,85$  ккал/моль при 573 К, что после пересчета дает  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ , газ)  $= -172,6$  ккал/моль. Байбуз и Медведев<sup>37, 38</sup> методом взрыва в сферической бомбе нашли  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ , газ)  $= -167,7 \pm 2,2$  ккал/моль. Лорд и сотр.<sup>82, 83</sup> исследовали равновесия:



Из их данных при использовании уточненных значений термодинамических функций<sup>50</sup> следует:  $\Delta H_{298}^\circ$  (9)  $= 17,22 \pm 0,11$  ккал/моль и  $\Delta H_{298}^\circ$  (10)  $= 17,29 \pm 0,15$  ккал/моль<sup>82</sup>. Отсюда получаем:  $\Delta(\Delta H) = \Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ , газ)  $-\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_3\text{H}$ , газ)  $= -2,07 \pm 0,30$  ккал/моль. Величина  $\Delta(\Delta H)$  может быть вычислена также из данных Кумбера и Уитла<sup>42, 84</sup> по изучению равновесий:

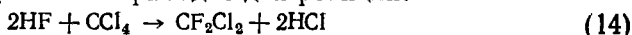


В этих работах получено:  $\Delta H_{298}^\circ$  (11)  $= -10,69 \pm 0,30$  ккал/моль;  $\Delta H_{298}^\circ$  (12)  $= 10,49 \pm 0,40$  ккал/моль;  $\Delta H_{298}^\circ$  (13)  $= -4,26 \pm 0,11$  ккал/моль. При использовании величин  $\Delta H$  (11) и  $\Delta H^\circ$  (13) значение  $\Delta(\Delta H)$  составляет  $-2,75 \pm 0,50$  ккал/моль, а при использовании величин  $\Delta H^\circ$  (12) и  $\Delta H^\circ$  (13) разность равна  $-2,84 \pm 0,53$  ккал/моль. Среднее значение разности  $\Delta(\Delta H)$  из работ<sup>42, 82-84</sup> равно  $-2,55 \pm 0,50$  ккал/моль. Поскольку  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CHF}_3$ , газ)  $= -166,72 \pm 0,64$  ккал/моль, получаем:

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

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

**Дифтордихлорметан.** Значения  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , газ), вычисленные из  $\Delta H^\circ$  реакций  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  с  $\text{K}^{25, 26}$  или  $\text{Na}^{29, 30}$ , удовлетворительно согласуются между собой:  $-115,6$  ккал/моль<sup>25</sup>;  $-114,6$  ккал/моль<sup>26</sup> и  $-115,0$  ккал/моль<sup>29, 30</sup>. Данные<sup>81</sup> приводят для реакции:

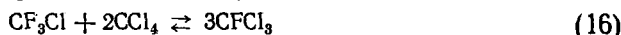


к величине  $\Delta H_{573}^\circ$  (14)  $= -10,97$  ккал/моль, что приводит к  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , газ)  $= -119,8$  ккал/моль. Петерсен и Питцер<sup>85</sup> измерили  $K_p$  реакции:



Из их данных  $\Delta H_{298}^\circ$  (15)  $= 7,64$  ккал/моль и  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , газ)  $= -117,9$  ккал/моль. В работе<sup>81</sup> не приведено никаких сведений об эксперименте, а в<sup>85</sup> отмечены побочные реакции. Поэтому мы рекомендуем среднее значение из трех, полученных в<sup>25, 26, 29, 30</sup>, т. е.  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , газ)  $= -115,1$  ккал/моль. Погрешность этой величины, вероятно, не превышает  $\pm 2$  ккал/моль.

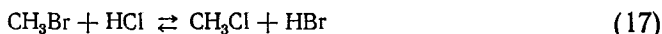
**Фтортрихлорметан.** Значения  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CFCl}_3$ , газ), вычисленные из  $\Delta H^\circ$  реакций  $\text{CFCl}_3$  с  $\text{K}$ , существенно различаются:  $-72,0$  ккал/моль<sup>25</sup> и  $-64,6$  ккал/моль<sup>26</sup>. Данные<sup>81</sup> приводят к значениям, изменяющимся от  $-64,7$  до  $-70,2$  ккал/моль, в зависимости от выбранного способа расчета. Петерсен и Питцер<sup>85</sup> измерили  $K_p$  реакции:



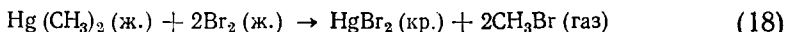
Из их данных  $\Delta H_{298}^\circ$  (16)  $= 10,56$  ккал/моль и  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CFCl}_3$ , газ)  $= -68,1$  ккал/моль. В<sup>85</sup> отмечены побочные реакции фторхлорметанов

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

**Бромметан.** Берто <sup>67</sup> и Томсен <sup>68</sup> измерили  $\Delta H^\circ$  сгорания бромметана; точность этих измерений невысока. Бэк <sup>86</sup> изучил равновесие газовой фазной реакции,

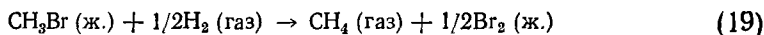


Из его данных вычислено:  $\Delta H_{298}^\circ$  (17)  $= -2,41 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,62 \pm 0,19 \text{ ккал/моль}$ . В работе <sup>87</sup> определена энтальпия реакции:



$\Delta H_{298}^\circ$  (18)  $= -72,15 \pm 0,61 \text{ ккал/моль}$ . Эти данные вместе с  $\Delta H^\circ$  сгорания диметилртути <sup>88</sup> приводят к величине  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,6 \text{ ккал/моль}$ . Авторы <sup>23</sup> определили энтальпию гидрогенизации  $\text{CH}_3\text{Br}$  до метана. Из их данных следует:  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,97 \pm 0,34 \text{ ккал/моль}$ .

Адамс, Карсон и Лей <sup>89</sup> определили энергию реакции бромметана с гидридом лития в среде литийалюминийгидрида, откуда нашли для реакции



$\Delta H_{298}^\circ$  (19)  $= -3,3 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ . Из этих данных получаем:  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{ж.}) = -14,55 \pm 0,31 \text{ ккал/моль}$ , или (с учетом энтальпии испарения  $\Delta H_{v298}^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{ж.}) = 5,64 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$ )  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,91 \pm 0,32 \text{ ккал/моль}$ . Авторы <sup>90</sup> исследовали равновесие реакции бромирования метана в газовой фазе с образованием  $\text{HBr}$  и  $\text{CH}_3\text{Br}$ ; из их данных для реакции бромирования при расчете по второму закону термодинамики получается  $\Delta H_{298}^\circ = -8,63 \text{ ккал/моль}$ , а при расчете по третьему закону  $\Delta H_{298}^\circ = -6,26 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$ . Последний результат соответствует  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,03 \pm 0,12 \text{ ккал/моль}$ , но находится в противоречии с данными большинства других работ. Наиболее вероятное значение — среднее из полученных в <sup>23</sup> и <sup>89</sup>, т. е.  $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{Br}, \text{газ}) = -8,94 \pm 0,30 \text{ ккал/моль}$ .

**Трифторбромметан.** Энтальпия реакции (4) и принятое выше значение  $\Delta H_f^\circ (\text{CHF}_3, \text{газ})$  приводят к величине  $\Delta H_f^\circ (\text{CF}_3\text{Br}, \text{газ}) = -155,22 \pm 0,65 \text{ ккал/моль}$ . Авторы <sup>82</sup> исследовали равновесие:



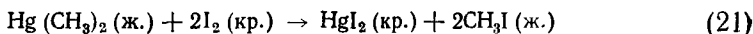
из их данных  $\Delta H_{298}^\circ$  (20)  $= 9,55 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$ . Совместно с данными об энтальпии реакции (10) это дает  $\Delta H_f^\circ (\text{CF}_3\text{Br}, \text{газ}) = -155,55 \pm 0,70 \text{ ккал/моль}$ . Принимается среднее значение:

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

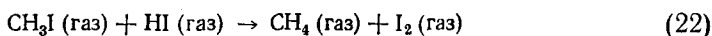
**Трихлорбромметан.** В работе <sup>80</sup> изучено равновесие (8); эти данные позволяют вычислить  $\Delta H_f^\circ (\text{CCl}_3\text{Br}, \text{газ}) = -9,90 \pm 0,40 \text{ ккал/моль}$ . Данные <sup>43</sup> для реакции (7) приводят к величине  $\Delta H_f^\circ (\text{CCl}_3\text{Br}, \text{газ}) =$

$= -10,65 \pm 0,35$  ккал/моль. Среднее из двух цитированных значений, т. е.  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CCl}_4\text{Br}$ , газ)  $= -10,28 \pm 0,35$  ккал/моль, можно принять как наиболее вероятное.

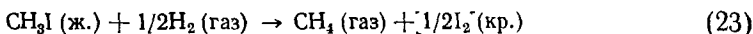
**Иодметан.** Бертло <sup>67, 91</sup> и Томсен <sup>68</sup> измерили  $\Delta H^\circ$  сгорания иодметана; эти работы имеют лишь исторический интерес. Авторы <sup>92, 93</sup> определили  $\Delta H^\circ$  реакции диметилкадмия с иодом в эфире; из их данных  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , ж.)  $= -3,4 \pm 0,8$  ккал/моль <sup>87</sup>. В работе <sup>87</sup> определена энтальпия реакции:



$\Delta H_{298}^\circ$  (21)  $= 44,11 \pm 0,44$  ккал/моль. Эти данные вместе с  $\Delta H^\circ$  сгорания диметилртути <sup>88</sup> приводят к величине  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , ж.)  $= -2,3$  ккал/моль. В работе <sup>94</sup>, а позднее в <sup>95</sup> измерено  $\Delta H^\circ$  реакций реактива Гриньяра с  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$  в растворах эфира и *n*-ксилола; данные <sup>95</sup> для реакции

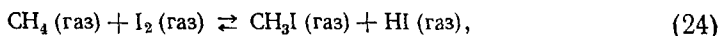


приводят к величине  $\Delta H_{298}^\circ$  (22)  $= -11,04 \pm 1,33$  ккал/моль, откуда следует  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , газ)  $= 1,7$  ккал/моль. Авторы <sup>94</sup> измерили  $\Delta H^\circ$  реакции восстановления иодметана литийалюминийгидридом в эфире; для реакции



они получили  $\Delta H_{298}^\circ$  (23)  $= -15,0 \pm 0,4$  ккал/моль, откуда следует:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , ж.)  $= -2,85 \pm 0,4$  ккал/моль; для жидкого иодметана это, по-видимому, наиболее точные измерения.

Для газообразного иодметана наиболее надежны работы <sup>40</sup> и <sup>39</sup> по изучению равновесия реакции



которые привели к величинам  $\Delta H_{298}^\circ$  (24)  $= 12,61 \pm 0,04$  ккал/моль <sup>40</sup> и  $12,63 \pm 0,03$  ккал/моль <sup>39</sup>. Эти величины соответствуют значениям  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , газ)  $= 3,38 \pm 0,21$  ккал/моль <sup>40</sup> и  $3,40 \pm 0,21$  ккал/моль <sup>39</sup>. Результаты работ <sup>39</sup> и <sup>40</sup> прекрасно согласуются; однако работа <sup>39</sup> имеет некоторое преимущество, так как в ней шире исследованный температурный интервал, лучше воспроизводимость значений  $K_p$  и согласованность величин  $\Delta H^\circ$ , вычисленных по второму и третьему законам термодинамики. Принимая во внимание энтальпию испарения  $\Delta H_{v, 298}^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , ж.)  $= 6,6 \pm 0,3$  ккал/моль, получаем:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , ж.)  $= -3,16 \pm 0,37$  ккал/моль, в удовлетворительном согласии с работой <sup>34</sup>. Учитывая сложность осуществления точных термохимических измерений с литийалюминийгидридом, следует отдать предпочтение величине  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ , ж.), вычисленной из данных <sup>39</sup> и  $\Delta H_v^\circ$ .

**Диоидметан.** Бертло <sup>91</sup> измерил  $\Delta H^\circ$  сгорания диоидметана; на этой основе в <sup>4</sup> получено:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ , газ)  $= 28,5$  ккал/моль. Более надежны данные работы <sup>44</sup>, в которой исследовано равновесие реакции:



и получено  $\Delta H_{298}^\circ$  (25)  $= 4,24 \pm 0,63$  ккал/моль. Этот результат приводит к величине  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ , газ)  $= 28,9 \pm 0,7$  ккал/моль.

**Трифториодметан.** Из величины  $\Delta H_{298}^\circ$  (10) следует  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CF}_3\text{I}$ , газ)  $= -140,8 \pm 0,7$  ккал/моль.

## V. МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННОЙ ОЦЕНКИ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

Для оценки энтальпий образования органических соединений предложен целый ряд методов; достаточно полная библиография имеется в <sup>98-101</sup>. 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 <sup>5, 10</sup>. Этот способ оценки, будучи применен к рядам галогензамещенных метана типа  $CX_{4-n}Y_n$ , где X и Y — водород или галоген, постулирует линейную зависимость  $\Delta H_f^0$  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  $CX_{4-n}Y_n$ ; так, рассмотренные выше экспериментальные значения энтальпий образования соединений ряда  $CH_{4-n}F_n$  или  $CH_{4-n}I_n$  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 Карашем <sup>107</sup>, также приводит к линейной зависимости  $\Delta H_f^0$  от  $n$  в рядах вида  $CX_{4-n}Y_n$  <sup>10</sup>.

Из методов, принимающих во внимание окружение связей, для галогензамещенных метана может быть широко применен лишь метод Бернштейна <sup>9, 102</sup>, в котором учитываются взаимодействия всех атомов — как непосредственно связанных, так и не связанных между собой. Учет лишь попарных взаимодействий приводит к квадратичной зависимости  $\Delta H_f^0$  ( $CX_{4-n}Y_n$ ) от  $n$  <sup>102</sup>; введение же кроме попарных взаимодействий еще и тройных приводит к кубической зависимости <sup>9</sup>. Таким образом, для расчета энтальпии образования в ряду  $CX_{4-n}Y_n$  необходимо знать три <sup>102</sup> или четыре <sup>9</sup> 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 <sup>98</sup>, в отдельных случаях используются для установления соотношений между энтальпиями образования родственных соединений <sup>103</sup>.

Кроме аддитивных схем часто применяются другие приближенные методы, например, методы сравнительного расчета, развитые Карпетянцем <sup>97</sup>. При этом наиболее удобно использовать уравнение

$$F_{II} = AF_I + B, \quad (26)$$

устанавливающее связь между численными значениями параметра  $F$  (например,  $\Delta H_f^0$ ) в двух сходных рядах соединений I и II. Методы сравнительного расчета обычно дают хорошие результаты <sup>97</sup>; 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<sup>1, 2</sup>, уменьшение в аналогичном случае энергии связи C—I и т. д.), т. е. под-

бирать ряды I и II, близкие по характеру зависимости  $\Delta H_f^0$  от состава.

Ниже проведена оценка энтальпий образования галогензамещенных метана с помощью приближенных методов. В тех случаях, когда экспериментальных данных было достаточно, использовали аддитивную схему, учитывающую окружение связи (метод Бернштейна<sup>9</sup> или<sup>102</sup>; схема Аллена<sup>98, 103</sup>). В других случаях для оценки  $\Delta H_f^0$  применяли методы сравнительного расчета<sup>97</sup>, 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  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CH}_3\text{F}$ , газ) через потенциал появления иона  $\text{CH}_3^+$  или потенциал ионизации радикала  $\text{CH}_3$ <sup>101, 105</sup> очень невысока; полученные значения варьируют от  $-59$  до  $-79$  ккал/моль<sup>3</sup>.

Более надежный результат может быть получен путем расчета. Поскольку в ряду  $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$  имеются надежные значения  $\Delta H_f^0$  для всех соединений, кроме  $\text{CH}_3\text{F}$ , для расчета интересующей нас величины можно использовать сравнительно точные расчетные методы: схему Аллена<sup>98</sup> и кубическое уравнение Бернштейна<sup>9</sup>.

Применение схемы Аллена приводит к соотношению<sup>103</sup>:

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

которое дает:  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CH}_3\text{F}$ , 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  $\Delta H_f^0$  имеются для  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Авторы<sup>75</sup> определили  $\Delta H^0$  сгорания жидкого  $\text{CHBr}_3$ , но их результаты очень ненадежны из-за неполного восстановления свободного брома, плохой воспроизводимости опытных данных и недостаточной чистоты образца.

Разность энтальпий образования газообразных  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{CBr}_4$  может быть рассчитана по результатам исследования равновесия:



В<sup>106</sup> для реакции (27) получено  $\Delta H_{298}^0$  (27)  $= -1,0$  ккал/моль. Более точные измерения<sup>45</sup> приводят к величине  $\Delta H_{298}^0$  (27)  $= -1,66 \pm 0,09$  ккал/моль. Из этих данных следует:  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CBr}_4$ , газ)  $- \Delta H_f^0$  ( $\text{CHBr}_3$ , газ)  $= 14,42 \pm 0,10$  ккал/моль.

Имеющаяся совокупность данных дает возможность применить для расчета  $\Delta H_f^0$  в ряду  $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$  квадратичное уравнение Бернштейна, учитывающее попарные взаимодействия атомов<sup>102</sup>. Расчет приводит к величинам:  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , газ)  $= 1,77$  ккал/моль;  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CHBr}_3$ , газ)  $= 14,33$  ккал/моль и  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CBr}_4$ , газ)  $= 28,73$  ккал/моль. Полученные значения больше, чем принятые в<sup>3, 4</sup>, вследствие того, что в<sup>3, 4</sup> оценки проводились по средним энергиям связей без учета взаимодействия несвязанных атомов.

**Ряд  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ .** Выше приведены значения  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , полученные экспериментальным путем. Энтальпия сгорания кристаллического иодоформа определена Бертло в 1900 г.<sup>91</sup>; эти данные приняты за основу для расчета  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CHI}_3$ ) в<sup>3, 4, 6, 7</sup>. С учетом энтальпии сублимации они приводят к значению  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CHI}_3$ , газ), лежащему в интервале от 50,3 до 51 ккал/моль. Однако это значение представляется слиш-

ком низким: если принять его, то окажется, что энтальпии образования в ряду  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$  меняются незакономерно, и при переходе от  $\text{CH}_2\text{I}_2$  к  $\text{CHI}_3$ , вторая разность величин  $\Delta H_f^\circ$  меняет знак.

Расчет по квадратичному уравнению Бернштейна<sup>102</sup> с использованием данных по  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$  приводит к существенно иному результату:  $\Delta H_f^\circ (\text{CHI}_3, \text{газ}) = 58,7 \text{ ккал/моль}$ . Аналогичный расчет для  $\text{CI}_4$  дает  $\Delta H_f^\circ (\text{CI}_4, \text{газ}) = 92,7 \text{ ккал/моль}$ . Значения  $\Delta H_f^\circ (\text{CI}_4, \text{газ})$ , полученные в<sup>3,4</sup> оценкой по средним энергиям связей, лежат на  $\sim 20 \text{ ккал/моль}$  ниже. Однако сопоставление принятых выше значений  $\Delta H_f^\circ$  для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ясно показывает, что зависимость  $\Delta H_f^\circ$  от  $n$  в ряду  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$  не является линейной; поэтому расчет по средним энергиям связей в данном случае неоправдан<sup>44</sup>.

Ряд  $\text{CBr}_{4-n}\text{F}_n$ . В этом ряду известны три значения  $\Delta H_f^\circ$ : для  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{CBr}_4$  (см. выше). Это дает возможность использовать для расчета двух остающихся соединений уравнение Бернштейна<sup>102</sup>. Расчет дает:

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

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

Ряд  $\text{CI}_{4-n}\text{F}_n$ . В этом ряду также известны три значения  $\Delta H_f^\circ$ : для  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{CI}_4$ . Расчет по уравнению Бернштейна<sup>102</sup> приводит к величинам:

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

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

Ряд  $\text{CBr}_{4-n}\text{Cl}_n$ . В ряду  $\text{CCl}_4$ — $\text{CBr}_4$  известны три величины  $\Delta H_f^\circ$ : для  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CBr}_4$  (см. выше). Расчет по уравнению Бернштейна<sup>102</sup> приводит к величинам:

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

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

Ряд  $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$ . Поскольку в этом ряду известны лишь две величины  $\Delta H_f^\circ$  (для  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CI}_4$ ), оценка недостающих величин методом Бернштейна невозможна. Эту оценку можно выполнить по средним энергиям связей, или же методом сравнительного расчета<sup>97</sup>. Расчет по средним энергиям связей дает:

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

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

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

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  $\Delta H_f^\circ$  составляют всего  $\sim 2 \text{ ккал/моль}$ ; 2) нелинейная зависимость  $\Delta H_f^\circ$  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 Вг (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  $\text{CH}_{4-n}\text{Вг}_n$  дает очень близкие результаты. Ниже приведены данные, полученные с использованием опорного ряда  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ :

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

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

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

Если в качестве опорного выбрать ряд, в котором зависимость  $\Delta H_f^\circ$  от  $n$  близка к линейной, например  $\text{CCl}_{4-n}\text{Вг}_n$ , 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  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ .

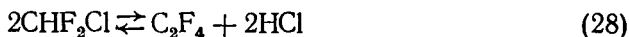
Ряд  $\text{СВг}_{4-n}\text{I}_n$ . В этом ряду ранее также выбраны лишь две величины  $\Delta H_f^\circ$ : для  $\text{СВг}_4$  и  $\text{Cl}_4$ . Разность величин  $\Delta H_f^\circ$  для  $\text{СВг}_4$  и  $\text{Cl}_4$  значительно меньше, чем в случае  $\text{CCl}_4$  и  $\text{Cl}_4$ . Поэтому выбор опорного ряда для расчета  $\Delta H_f^\circ$  в ряду  $\text{СВг}_{4-n}\text{I}_n$  имеет меньшее значение, чем в ряду  $\text{CCl}_{4-n}\text{I}_n$ . Значения  $\Delta H_f^\circ$  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 Вг и I, что зависимость  $\Delta H_f^\circ$  от  $n$  в ряду  $\text{СВг}_{4-n}\text{I}_n$  должна быть ближе к линейной, чем в рядах  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$  и  $\text{CH}_{4-n}\text{Вг}_n$ . Поэтому наилучшие из рассчитанных значений должны лежать в интервале между значениями, полученными методом Карапетьянца<sup>97</sup> 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  $\text{СВг}_{4-n}\text{F}_n$ . Тогда метод сравнительного расчета дает:

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

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

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

Фторхлорметан, дифторхлорметан и фтордихлорметан. Из этих соединений лишь для  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  имеются экспериментальные данные. Эдвардс и Смолл<sup>108</sup> исследовали равновесие



измеряя давление компонентов при 600°. В<sup>108</sup> отмечено образование побочных продуктов, и значение  $K_p$  получено экстраполяцией. Из данных<sup>108</sup> следует:  $\Delta H_{298}^\circ(28) = 28,75 \text{ ккал/моль}$ <sup>11</sup> и  $\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_2\text{Cl, газ}) = -115,5 \text{ ккал/моль}$ . Более надежное значение  $\Delta H_f^\circ$  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  $0 \leq n \leq 2$ :

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

Соединения  $\text{CH}_2\text{FCI}$  и  $\text{CHFCl}_2$  можно рассматривать как члены ряда  $\text{CFH}_{3-n}\text{Cl}_n$ , энтальпии 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

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

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

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  $\Delta H_f^0$  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 фтордибромметан.** Соединения  $\text{CH}_2\text{BrF}$  и  $\text{CHBr}_2\text{F}$  можно рассматривать как члены ряда  $\text{CFH}_{3-n}\text{Br}_n$ , в котором величины  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CFH}_3$  и  $\text{CFBr}_3$  известны. Расчет сравнительным методом при использовании ряда  $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n$  в качестве опорного (где  $0 \leq n \leq 3$ ) дает:

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

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

Значение  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CHF}_2\text{Br, газ}$ ) 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):

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

**Фториодметан, дифториодметан и фтордиiodметан.** Выбор опорного ряда при расчете  $\Delta H_f^0$  трех указанных веществ сравнительным методом имеет особо важное значение вследствие того, что энтальпия 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  $\Delta H_f^0$  от  $n$  должна быть близкой к зависимости этих величин в ряду  $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$ . Соединения  $\text{CHF}_2\text{I}$  и  $\text{CHF}_2\text{I}_2$  можно рассматривать как члены ряда  $\text{CHF}_{3-n}\text{I}_n$ , в котором значения  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHI}_3$  известны. Расчет сравнительным методом при использовании ряда  $\text{CF}_{4-n}\text{I}_n$  в качестве опорного (где  $0 \leq n \leq 3$ ) дает:

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

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

Значение  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CH}_2\text{FI, газ}$ ) 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  $0 \leq n \leq 2$ :

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

**Хлорбромметан, хлордибромметан, дихлорбромметан.** Рассматривая ряд  $\text{CBrH}_{3-n}\text{Cl}_n$ , в котором значения  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_3\text{Br}$  известны, и опорный ряд  $\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_{1+n}$ , получаем:

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

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

В ряду  $\text{CBrH}_{2-n}\text{Cl}_n$  известны значения  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ . Используя опорный ряд  $\text{CBrH}_{4-n}\text{Cl}_n$ , где  $0 \leq n \leq 2$ , находим:

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

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

дов можно с успехом применять метод средних энергий связей; рассчитанные этим методом значения  $\Delta H_f^\circ$  очень близки к приведенным выше.

*Хлориодметан, дихлориодметан и хлордиодметан.* Рассматривая ряд  $\text{CCl}_2\text{H}_{2-n}\text{I}_n$ , в котором известны значения  $\Delta H_f^\circ$  для  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{Cl}_2\text{Cl}_2$ , и опорный ряд  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ , где  $0 \leq n \leq 3$ , получаем:

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

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

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

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

В рассмотренном случае разность энтальпий образования соответствующих соединений из исследуемых и опорных рядов сравнительно невелика — всего 2—4 ккал/моль; это обеспечивает довольно точную оценку  $\Delta H_f^\circ$  сравнительным методом.

*Бромиодметан, бромдиодметан, дибромиодметан.* В ряду  $\text{CBrH}_{3-n}\text{Br}_n$  известны значения  $\Delta H_f^\circ$  для  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CBr}_3\text{I}$ . Для  $\text{CH}_2\text{BrI}$  и  $\text{CHBr}_2\text{I}$  получаем, используя ряд  $\text{CH}_{3-n}\text{Br}_{1+n}$  в качестве опорного:

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

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

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

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

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

*Дифторхлорбромметан, фтордихлорбромметан, фторхлордибромметан.* Энтальпии образования  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  и  $\text{CFClBr}_2$  можно вычислить, рассматривая ряды  $\text{CFCl}_{3-n}\text{Br}_n$  и  $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$  (опорный), где  $0 \leq n \leq 3$ :

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

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

Значение  $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClBr, газ})$  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  $0 \leq n \leq 3$ :

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

Ближкие значения  $\Delta H_f^\circ$  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, фтордибромиодметан, фторбромдиодметан.* Сопоставляя ряд  $\text{CF}_{3-n}\text{Br}_n$ , в котором известны значения  $\Delta H_f^\circ$  для  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{CBr}_3\text{I}$ , с опорным рядом  $\text{CF}_{3-n}\text{Br}_{1+n}$ , получаем:

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

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

Значение  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CFBrI}_2$ , 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  $\Delta H_f^0$  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, фторхлордиодметан.* Значения  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CF}_2\text{ClI}$  и  $\text{CFClI}_2$  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  $\Delta H_f^0$  получаются в результате сопоставления и других сходных рядов, например,  $\text{CIF}_{3-n}\text{Cl}_n$  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  $0 \leq n \leq 3$ .

*Дихлорбромидметан, хлордибромидметан и хлорбромдиодметан.* Значения  $\Delta H_f^0$  для  $\text{CCl}_2\text{BrI}$  и  $\text{CClBr}_2\text{I}$  получаем из сопоставления рядов  $\text{CClCl}_{3-n}\text{Br}_n$  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  $\Delta H_f^0$  получаются также при сопоставлении рядов  $\text{CClCl}_{3-n}\text{Br}_n$  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  $0 \leq n \leq 2$ .

*Фторхлорбромидметан.* 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:

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

Близкое значение  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CHFCIBr}$ , газ) получается, если применить метод средних энергий связей к ряду  $\text{CFBrH}_{2-n}\text{Cl}_n$ , в котором замещению H на Cl сопутствует сравнительно небольшое изменение энтальпий 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:

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

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

*Фторбромидметан.* 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  $\text{C}\text{H}_{3-n}\text{Br}_n$  или  $\text{C}\text{F}\text{H}_{3-n}\text{Br}_n$  (при  $0 \leq n \leq 2$ ) в качестве опорного.

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

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

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

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

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

В данном случае разности  $\Delta H_f^\circ$  соответствующих членов двух сходных рядов очень невелики, это повышает надежность оценки  $\Delta H_f^\circ$  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 энтальпий 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  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CFCl}_3$ , 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 Аллена<sup>98</sup> и Бернштейна<sup>9, 102</sup>).

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 «схождении» 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 энтальпия 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  $\Delta H_f^\circ$  может быть значительно больше. Это относится, прежде всего, к тетраидметану, для которого энтальпия образования получена экстраполяцией экспериментальных данных, имеющихся для первых трех членов

## Энтальпии 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 <sub>4</sub>	-17,85±0,06	-74,68±0,25	CBrI <sub>3</sub>	75,5	315,9
CH <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	-108,09±0,42	-452,2±1,8	CH <sub>2</sub> FCI	-58,8	-246,0
CHF <sub>3</sub>	-166,72±0,64	-697,6±2,7	CHF <sub>2</sub> Cl	-111,6	-466,9
CF <sub>4</sub>	-223,0±0,4	-933,0±1,7	CHFCI <sub>2</sub>	-64,7	-270,7
CH <sub>3</sub> Cl	-19,58±0,16	-81,9±0,7	CH <sub>3</sub> FBr	-48,4	-202,5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-22,76±0,08	-95,23±0,33	CHF <sub>2</sub> Br	-99,7	-417,1
CHCl <sub>3</sub>	-24,54±0,37	-102,7±1,5	CHFBBr <sub>2</sub>	-39,7	-166,1
CCl <sub>4</sub>	-22,86±0,16	-95,6±0,7	CH <sub>2</sub> FI	-38,7	-161,9
CF <sub>3</sub> Cl	-169,27±0,81	-708,2±3,4	CHF <sub>2</sub> I	-89,5	-374,5
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-115,1±2,0	-481,6±8,4	CHF <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-14,4	-60,2
CFCI <sub>3</sub>	-67,5±2,5	-282,4±10,5	CH <sub>2</sub> ClBr	-10,2	-42,7
CH <sub>3</sub> Br	-8,94±0,30	-37,4±1,3	CHCl <sub>2</sub> Br	-11,0	-46,0
CF <sub>3</sub> Br	-155,38±0,65	-650,1±2,7	CHClBr <sub>2</sub>	2,1	8,8
CCl <sub>3</sub> Br	-10,28±0,35	-43,0±1,5	CH <sub>2</sub> CH	1,7	7,1
CH <sub>3</sub> I	3,40±0,21	14,2±0,9	CHCl <sub>2</sub> I	-0,6	-2,5
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	28,9±0,7	120,9±2,9	CHClI <sub>2</sub>	27,2	113,8
CF <sub>3</sub> I	-140,8±0,7	-589,1±2,9	CH <sub>2</sub> BrI	14,8	61,9
Значения, полученные оценкой					
CH <sub>3</sub> F	-55,6	-232,6	CHBr <sub>2</sub> I	28,2	118,0
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1,77	7,4	CHBrI <sub>2</sub>	43,0	179,9
CHBr <sub>3</sub>	14,33	60,0	CF <sub>2</sub> ClBr	-103,1	-431,4
CBr <sub>4</sub>	28,73	120,2	CFCl <sub>2</sub> Br	-55,0	-230,1
CHI <sub>3</sub>	58,7	245,6	CFCI <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-42,4	-177,4
Cl <sub>4</sub>	92,7	387,9	CF <sub>2</sub> CH	-91,7	-383,4
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-90,9	-380,3	CFCI <sub>2</sub> I	-42,3	-177,0
CFBr <sub>3</sub>	-29,5	-123,4	CFCI <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-16,3	-68,2
CF <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-60,8	-254,4	CF <sub>2</sub> BrI	-76,3	-319,2
CFI <sub>3</sub>	17,0	71,1	CFBr <sub>2</sub> I	-14,8	-61,9
CCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,5	10,5	CFBrI <sub>2</sub>	0,7	2,9
CClBr <sub>3</sub>	15,5	64,9	CCl <sub>2</sub> BrI	13,8	57,7
CCl <sub>3</sub> I	-0,6	-2,5	CClBr <sub>2</sub> I	28,5	119,2
CCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	26,0	108,8	CClBrI <sub>2</sub>	42,4	177,4
CClI <sub>3</sub>	57,1	238,9	CHFCI <sub>2</sub> Br	-51,4	-215,1
CBr <sub>3</sub> I	43,5	182,0	CHFCI	-40,0	-167,4
CBr <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	59,1	247,3	CHFBBrI	-27,8	-116,3
			CHClBrI	14,3	59,8
			CFCI <sub>2</sub> BrI	-29,8	-124,7

ряда CH<sub>4-n</sub>I<sub>n</sub>. Вследствие накопления ошибок погрешность оцененной величины  $\Delta H_f^0$  (Cl<sub>4</sub>, газ) может составлять 10—12 ккал/моль. По тем же соображениям погрешность рассчитанного значения  $\Delta H_f^0$  (CBr<sub>4</sub>, газ) может доходить до 5—6 ккал/моль. В меньшей степени сказанное выше относится ко всем триод- и трибромзамещенным метана, энтальпии 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 энтальпии образования от  $n$  в рядах типа CX<sub>4-n</sub>Y<sub>n</sub> не является линейной. Для ряда CH<sub>4-n</sub>F<sub>n</sub> 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 CH<sub>4-n</sub>F<sub>n</sub> энергии связей не остаются постоянными. Дополнительная стабилизация молекул, возникающая при последовательном замещении H на F, может быть вызвана, например, взаимодействием атомов фтора, не

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

В ряду  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$  энтальпия 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 энтальпий образования достаточно надежны, следует предположить, что расчетные схемы<sup>9, 98, 102</sup> недостаточно полно учитывают взаимодействие несвязанных атомов. Отметим, что сходная картина наблюдается и в других хлорорганических соединениях — так, например, среди исследованных хлорэтаноов энтальпия образования по абсолютной величине максимальна для 1,1,2,2-тетрахлорэтана<sup>4</sup>. 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 энтальпия образования линейно зависит от состава<sup>109, 110</sup>. Этот вывод является естественным следствием неудачного выбора опорных величин. В работах<sup>109, 110</sup> в качестве таковых взяты не результаты наиболее надежных экспериментальных определений, а данные справочника<sup>3</sup>; для получения этих данных широко использовались расчетные методы, в основе которых уже заложена линейная зависимость<sup>10</sup>.

Анализ данных, приведенных в книге Сталла, Вэстрама и Зинке<sup>6</sup>, приводит к выводу, что эти данные нередко взаимно противоречивы. В качестве примера достаточно привести следующий ряд<sup>6</sup>:

	$\text{CH}_2\text{F}_2$	$\text{CHClF}_2$	$\text{CCl}_2\text{F}_2$
$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	—108,24	—119,9	—115,0

Противоречивость некоторых численных данных в<sup>6</sup> является следствием того, что авторы этой книги без пересчета привели довольно большое число значений  $\Delta H_f^\circ$ , полученных в работе Маслова<sup>111</sup>. Из работы<sup>111</sup> взято и значение  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CHClF}_2$ , газ), оказавшееся резко выпадающим в приведенном выше ряду. Между тем оценка  $\Delta H_f^\circ$  в<sup>111</sup> 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 работе<sup>111</sup>, то он в настоящее время устарел и сильно отличается от выбора, сделанного в книге<sup>6</sup>.

Для дальнейшего уточнения термохимических свойств галогензамещенных метана необходимо увеличение числа надежных опорных величин  $\Delta H_f^\circ$ . С одной стороны, это позволило бы уточнить оценку  $\Delta H_f^\circ$  по существующим расчетным схемам, а с другой — исследовать более детально зависимость  $\Delta H_f^\circ$  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, ВИНТИ, М., 1970.
5. Б. Ф. Юдин, Г. А. Хачкягузов, Сборник трудов ГИПХ, вып. 42, стр. 132 (1959).
6. Д. Сталл, 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. С. М. 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. Штехер, 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. Алехин, 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. Chem., 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. Westermarck, *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. И. А. Каблукнов, 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., A* **195**, 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 углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, М., 1953.
97. М. Х. Каранетьянц, 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 Nat. 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.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, химфак