

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



11/12-74

К-60

P12 - 7440

621/2-74

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ИЗМЕНЕНИИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭЛЕМЕНТОВ-ГОМОЛОГОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. НОРМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ  
СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНОВ

**1973**

**ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ**

P12 - 7440

А. Колачковски, Ю. В. Норсеев, В. Д. Нефедов

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ИЗМЕНЕНИИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭЛЕМЕНТОВ-ГОМОЛОГОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. НОРМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ  
СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНОВ

Направлено в "Журнал физической химии"

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Колачковски А., Норсеев Ю.В., Нефедов В.Д.

P12 - 7440

Поиски закономерностей в изменении физико-химических свойств элементов-гомологов и их соединений. I. Нормальные температуры кипения соединений галогенов

Вводится новое обозначение: универсальный параметр элемента. Обнаружены линейные зависимости нормальных температур кипения многих гомологических рядов соединений галогенов от их универсальных параметров. Разница между вычисленными с помощью этих зависимостей величинами температур кипения и приводимыми в литературе не превышает десятых долей градуса.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.  
Дубна, 1973

Kolachkovsky A., Norseev Yu.V., Nefedov V.D. p12 - 7440

Search for the Regularities in the Change of Physical-Chemical Properties of Elements-Homologs and Their Compounds. I. Normal Boiling Points of Halogen Compounds

A new term - a universal element parameter - is introduced. Linear dependences of the normal boiling points of many homolog series of the halogen compounds on their universal parameters are observed. The difference between the boiling point values, calculated over these equations, and those listed in scientific papers does not exceed the tenths of degree.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.  
Dubna, 1973

Определение физико-химических свойств некоторых радиоэлементов, получаемых в ультрамикрочколичествах, в частности астата и франция, представляет большой интерес. Поскольку прямое изучение этих свойств в настоящее время затруднительно, важное значение приобретают расчетные методы физико-химических характеристик элементов и их соединений. Предсказание некоторых свойств может быть полезным при синтезе соединений и разработке методов их идентификации.

Методы расчета в большинстве случаев основаны на поисках закономерностей в изменении физико-химических свойств в гомологических рядах соединений. При этом либо строится зависимость величин от параметров, характеризующих индивидуальность элемента /атомный номер, атомная масса, ковалентный или ионный радиус/, либо сравниваются физико-химические свойства соединений в близких гомологических рядах.

Так, Иванова /1/ попыталась оценить температуру плавления франция путем экстраполяции зависимости температур плавления элементов I-й группы от их атомного номера  $Z$  или атомной массы  $A$ . Эта зависимость строилась по "методу выравнивания" /2/.

Для оценки физико-химических свойств соединений широко используется метод Карапетьянца /3/, основанный на сравнении значений двух свойств  $G'$  и  $G''$  в одном ряду сходных веществ  $AB_i$  по приближенному линейному соотношению:

$$G''_{(AB_i)} = K + K_1 G'_{(AB_i)}$$

/1.1/

Это соотношение соблюдается в тех случаях, когда справедливы следующие зависимости, достаточно точные для практических целей:

$$G'_{(AB_i)} = a'_A + b'_A \phi(g_{B_i}), \quad | \quad G''_{(AB_i)} = a''_A + b''_A \phi(g_{B_i}), \quad /1.2/$$

где  $g_{B_i}$  - некоторая характеристика неодинаковых, но аналогичных частей  $B_i$  молекулы  $AB_i$ , называемая параметром вещества;  $a_A$  и  $b_A$  - постоянные, значения которых определяются видом той части молекулы, которая одинакова для всех веществ ряда.

Сомайджулу /4-6/, изучая закономерности в изменении свойств галогенов, попытался найти универсальный параметр  $g_{B_i}$  в виде названного им "эффективного атомного номера"  $Z'$ . В этом случае зависимость /1.2/ трансформируется в линейное уравнение:

$$G_{(AB_i)} = a + b \sum_i Z'_{(B_i)}, \quad /1.3/$$

где  $a$  и  $b$  - постоянные.

Сомайджулу приводит следующие значения  $Z'$ :

$$Z'_F = 9, \quad Z'_{Cl} = 17, \quad Z'_{Br} = 22, \quad Z'_J = 30,$$

не объясняя методики получения этих чисел и не давая их физического смысла. Он высказывает мнение, что уравнение /1.3/ достаточно точно описывает такие свойства галогенов и их соединений, как температура кипения, атомный объем, квадрат ковалентного радиуса, куб радиуса Ван-дер-Ваальса.

Поскольку надежность любого метода определяется точностью предсказываемых им величин, то мы провели оценку метода выравнивания и метода Сомайджулу на примере нормальных температур кипения этилгалогенидов. Метод выравнивания дает следующее уравнение:

$$Z/T_{н.кип.} = (0,002649 \pm 0,000106)Z + (0,015356 \pm 0,03502). \quad /1.4/$$

По Сомайджулу получается зависимость:

$$t_{н.кип.} = (5,214807 \pm 0,355772)Z' - (80,199 \pm 7,450). \quad /1.5/$$

Числовые значения коэффициентов уравнений /1.4/

и /1.5/ определены нами методом наименьших квадратов. Значения нормальных температур кипения этилгалогенидов, рассчитанных по уравнениям /1.4/ и /1.5/, приводятся в табл. 1.

Отсюда видно, что метод Сомайджулу дает более близкие к литературным значения температур кипения, чем метод выравнивания. Но и его точность недостаточна для оценки свойств соединений элементов 6-го и 7-го периодов. Нам кажется, что можно улучшить метод Сомайджулу подбором таких величин  $Z'$ , которые бы смогли более точно выражать линейную зависимость физико-химических характеристик в гомологических рядах элементов и их соединений.

Результаты наших исследований представлены в данном цикле работ, из которых первая посвящена методике нахождения новых величин  $Z'$  и изучению закономерностей в изменении нормальных температур кипения соединений галогенов. В дальнейшем эту новую величину  $Z'$  мы будем называть универсальным параметром элемента.

## 1. Метод определения универсальных параметров элементов-галогенов

При нахождении величин  $Z'$  в качестве основного условия мы приняли, что физико-химическая величина, используемая для этих определений, должна характеризовать поведение индивидуальной молекулы. И кроме того, поскольку каждая экспериментально определяемая величина связана с определенной ошибкой, необходимо подобрать такую физико-химическую характеристику, которая, во-первых, достаточно точно определяется экспериментально и, во-вторых, позволит произвести несколько независимых оценок величины универсального параметра элемента.

В случае галогенов этим условиям отвечает нормальная температура кипения алкилгалогенидов.

Метод определения величин  $Z'$  представлен на рис. 1 на примере галогенэтилов. В системе координат: тем-

пература кипения этилгалогенидов - атомный номер Z галогенов. Через первые две точки для фтора и хлора проводилась прямая линия, на которой ординаты точек температур кипения этилбромида и этилиодида определяют по оси ординат универсальные параметры элементов Z' соответствующих галогенов. Использование температур кипения других n-алкилгалогенидов дает следующие величины Z' /в скобках указаны исходные гомологические ряды веществ/:

$$Z'_{Br} = 21,1 (CH_3X); 21,2 (C_2H_5X); 21,1 (n-C_3H_7X); 20,9 (n-C_4H_9X);$$

$$Z'_J = 26,9 (CH_3X); 26,7 (C_2H_5X); 26,3 (n-C_3H_7X); 25,9 (n-C_4H_9X).$$

Были найдены среднеарифметические значения этих величин, и в дальнейших расчетах и определениях мы использовали следующие универсальные параметры элементов для галогенов:

$$Z'_F = 9; Z'_{Cl} = 17; Z'_{Br} = 21,1; Z'_J = 26,5.$$

## 2. Нормальные температуры кипения соединений галогенов

На рис. 2, 3 и 4 показаны зависимости нормальных температур кипения органических и неорганических соединений галогенов от их универсальных параметров элементов или суммы Z', если соединение содержит более чем один атом галогена. Значения нормальных температур кипения, взятые из справочников /7,9/, хорошо ложатся на прямые линии. Представленные на рисунках зависимости типа

$$t_{н.к.п.}(RX_n) = a_{t,R} + \beta_{t,R} \sum_i Z'(X_i) \quad /2/$$

подсчитаны способом наименьших квадратов для неравноценных измерений на ЭВМ CDC-1604A. Усредненные величины параметров уравнений /2/  $\bar{a}$  и  $\bar{\beta}$ , а также их среднеквадратичные ошибки  $S_{\bar{a}}$  и  $S_{\bar{\beta}}$  приводятся в

табл. 2. Здесь же указаны параметры уравнений для соединений, не отмеченных на рисунках.

Это позволяет с хорошей точностью определить температуры кипения большинства соединений галогенов.

Следует отметить, что для ряда определенных типов соединений галогенов наблюдается еще более общий характер зависимостей.

Анализ коэффициентов уравнений из табл. 2 указывает на то, что для некоторых групп моногалогенорганических соединений можно построить более общую линейную зависимость температур кипения от Z' и числа атомов углерода n:

$$t_{н.к.п.}(C_nH_{2n+1}X) = A + Bn + (Cn + D)Z'(X) \quad /3/$$

Коэффициенты этого уравнения имеют следующее числовое значение:

	A	B	C	D
1 - галогеналкилы	-172,6887	38,3281	-0,325362	7,021456
2 - галогеналкилы	-176,4565	37,7905	-0,276030	6,600768

В табл. 3 дается сравнение величин температур, рассчитанных по соответствующим уравнениям табл. 2 и уравнению /3/, с температурами кипения, указанными в литературе /7,8,9/. Результаты расчетов для n=2,3,4 имеют значения, близкие к литературным.

Для температур кипения полигалогенидных соединений метана / $CH_mX_{4-m}$ , где число водородных атомов m = 0,1,2/ и следующих типов соединений этана:  $CHX_2-CHX_2$ ,  $CH_2X-CHX_2$ ,  $CH_2X-CH_2X$ , наблюдается общая зависимость от суммы Z' и числа водородных атомов:

$$t_{н.к.п.} = A' + B'm + (C'm + D') \sum_i Z'(X_i) + \gamma(F) \quad /4/$$

Значения коэффициентов следующие:

Галоген-замещенные	A'	B'	C'	D'
метана	-400,2926	95,3708	0,163824	7,015038
этана	-393,856	70,9627	-0,089412	6,045453

Поправочный член  $\eta_{(F)}$  учитывает отклонение от общего характера зависимости температур кипения полигалогенидных соединений при появлении в молекуле атома фтора /в отсутствие фтора  $\eta_{(F)}=0$ /. Величина  $\eta_{(F)}$  зависит от общего строения молекулы, от присутствия в ней других /кроме фтора/ галогенов и их природы:

$$\eta_{(F)} = -\frac{0,79}{n_{X_i}} \sum_i Z'(X_i') + f, \quad /5/$$

где  $n_{X_i}$  - число атомов других, кроме фтора, галогенов в молекуле,  $f$  - постоянная для данного типа соединения:

$$f(CX_3F) = 16,521; \quad f(CHX_2F) = 18,389;$$

$$f(CH_2XF) = 23,193; \quad f(CHXF_2) = 26,445;$$

$$f(CXF_3) = 23,742; \quad f(CX_2F_2) = 17,648;$$

$$f(CHX_2CHXF) = 16,668; \quad f(CHX_2CHF_2) = 21,363;$$

$$f(CH_2XCHF_2) = 26,722; \quad f(CH_2XCH_2F) = 28,112.$$

Из данных, представленных в табл. 4 и 5, видно, что величины температур кипения галогензамещенных метана и этана, рассчитанные по уравнениям /4/ и /5/, хорошо согласуются с литературными.

Следует отметить, что уравнение /5/ позволяет также рассчитать температуры кипения соединений кремния с четырьмя галогенами, среди которых присутствует фтор. Для таких соединений, как это видно из рис. 4, на-

блюдается отклонение от общего хода линейной зависимости. Оказалось, что введение в общее уравнение /2/ поправочного коэффициента /5/ позволяет с большой точностью определить температуры кипения тетрагалогенидов кремния /табл. 6/. В этом случае постоянная  $f$  сохраняет свое значение при замене углерода на кремний:

$f_{(SiX_3F)} = f_{(CX_3F)}$ ;  $f_{(SiX_2F_2)} = f_{(CX_2F_2)}$ ;  $f_{(SiX_3F)} = f_{(CX_3F)}$ .  
При отсутствии фтора в молекуле, как и прежде,  $\eta_{(F)}=0$  и расчет галогензамещенных кремния производится по общему уравнению /2/.

Точность параметров всех приведенных нами уравнений зависит от точности исходных данных.

Принятые нами универсальные параметры элементов позволяют определить температуры кипения соединений галогенов с большей точностью, чем при расчетах по другим, указанным выше, методам. Необходимо также отметить, что по сравнению с методом Карапетьянца наш подход позволяет снизить влияние случайных или методических ошибок и дает возможность рассчитать температуры кипения соединений галогенов, которые пока не синтезированы и для которых нет подходящих аналогов.

В заключение авторы выражают благодарность Э.А.Лопатиной за составление программы для ЭВМ и математическую обработку результатов.

#### Литература

1. Л.И.Иванова. Радиохимия 14, №1, 83 /1972/.
2. Л.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Изд. "Химия", Л., 1968.
3. М.Х.Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. Изд. "Наука", М., 1965.
4. G.R.Somayajulu. Indian.J.Phys., 30, No. 5, 258 (1956).
5. G.R.Somayajulu, S.R.Palit. Indian.J.Phys., 30, No. 5, 262 (1956).
6. G.R.Somayajulu, S.R.Palit. J.Chem.Soc., 4837 (1957).
7. Термические константы веществ. Справочник под редакцией В.П.Глушко. Академия наук СССР, Всесоюзный институт научной и технической информации. Москва. Выпуск I /1962/; выпуск II /1966/; выпуск III /1968/; выпуск IV /1970/; выпуск V /1971/.

8. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Изд. "Мир", М., 1971.  
 9. *Handbook of Chemistry and Physics*. 49th ed. The chemical Rubber Co. 1968-69.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 сентября 1973 года.

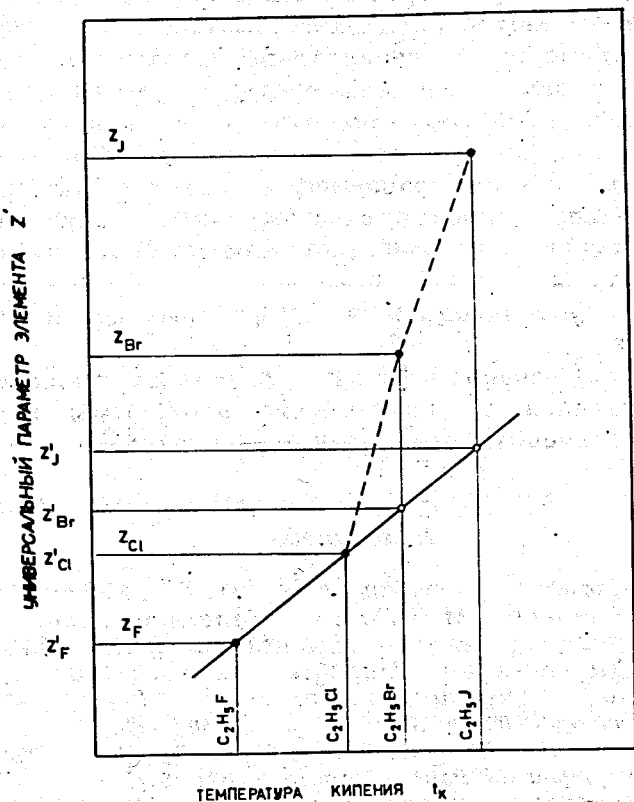
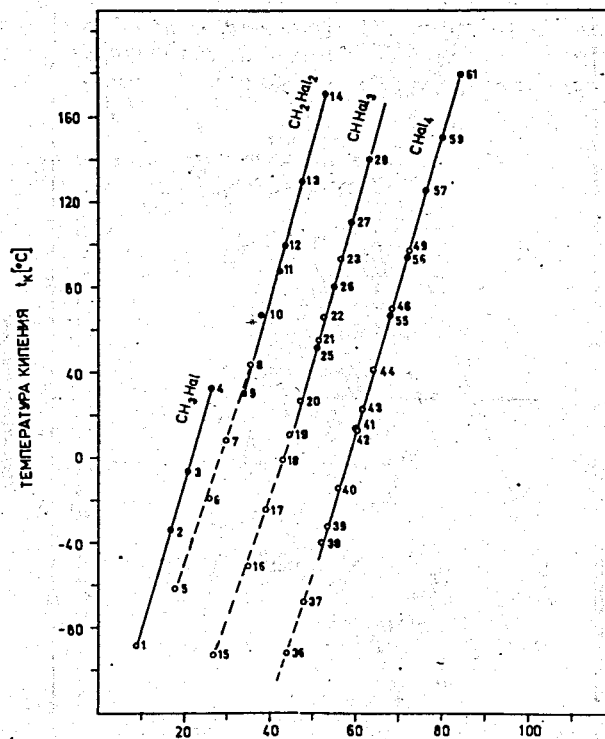


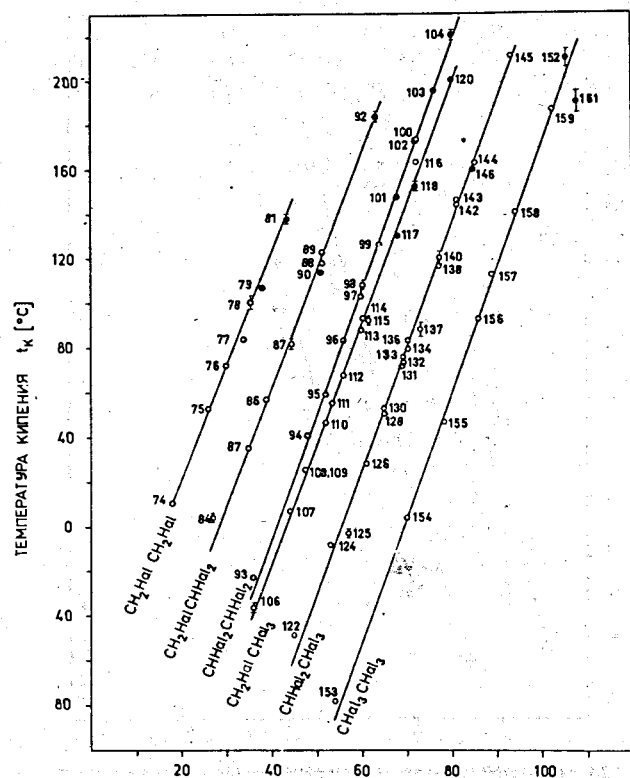
Рис. 1. Калибровочная линия для определения универсальных параметров элементов-галогенов.



СУММА УНИВЕРСАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОГЕНОВ  $\Sigma z_i$

Рис. 2. Зависимость нормальной температуры кипения галогензамещенных метана от суммы универсальных параметров элементов-галогенов в молекуле. Светлыми кружками обозначены соединения фтора.

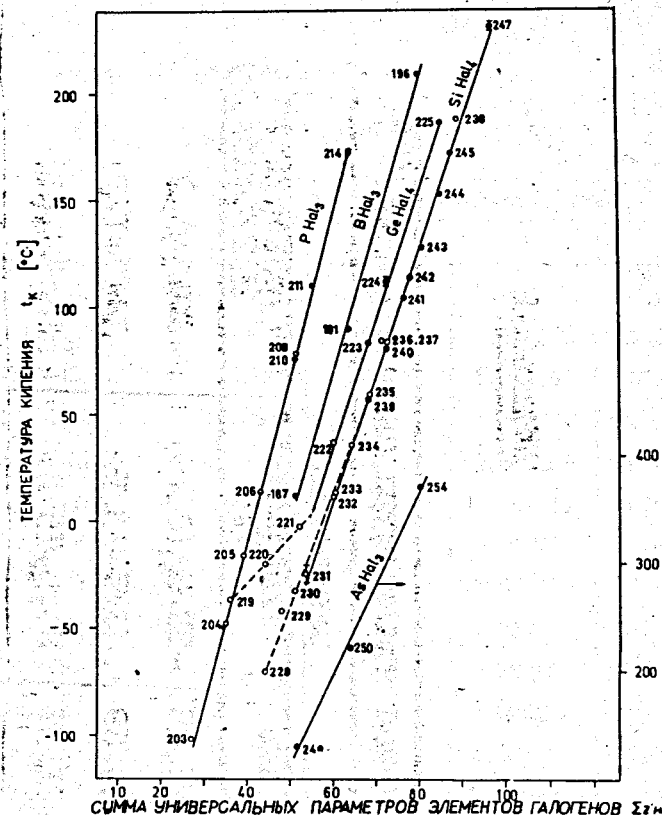
1 $CH_3F$	11 $CH_2Br_2$	21 $CHBr_2F$	37 $CBr_2F_2$	55 $CCl_4$
2 $CH_3Cl$	12 $CH_2JCl$	22 $CHJClF$	38 $CCl_2F_2$	56 $CBr_2Cl_2$
3 $CH_3Br$	13 $CH_2JBr$	23 $CHJBrF$	39 $CJF_3$	57 $CBr_2Cl_2$
4 $CH_3J$	14 $CH_2J_2$	24 $CHJ_2F$	40 $CBr_2ClF_2$	59 $CBr_2Cl$
5 $CH_2F_2$	15 $CHF_3$	25 $CHCl_3$	41 $CCl_3F$	61 $CBr_4$
6 $CH_2ClF$	16 $CHCl_2F$	26 $CHBr_2Cl$	42 $CBr_2F_2$	
7 $CH_2BrF$	17 $CHBr_2F$	27 $CHBr_2Cl$	43 $CJClF_2$	
8 $CH_2JF$	18 $CHCl_2F$	28 $CHJCl_2$	44 $CBr_2Cl_2F$	
9 $CH_2Cl_2$	19 $CHJF_2$	29 $CHBr_2$	46 $CBr_2ClF$	
10 $CH_2BrCl$	20 $CHBr_2ClF$	36 $CCl_3F$	49 $CBr_2F$	



СУММА УНИВЕРСАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОГЕНОВ  $\Sigma z_{hal}$

Рис. 3. Зависимость нормальной температуры кипения галогензамещенных этана от суммы универсальных параметров элементов-галогенов в молекуле. Светлыми кружками обозначены соединения фтора.

74 $CH_3F-CH_3F$	92 $CH_2Br-CH_2Br$	107 $CH_2Cl-CF_3$	124 $CHClF-CF_3$	145 $CHBr_2-CBr_2F$
75 $CH_3F-CH_2Cl$	93 $CHF_2-CHF_2$	108 $CH_2Br-CF_3$	125 $CHF_2-CBr_2F$	146 $CHCl_2-CCl_3$
76 $CH_3F-CH_2Br$	94 $CHF_2-CH_2F$	109 $CH_2F-CBr_2F$	126 $CHClF-CCl_2F$	152 $CHBr-CBr_2$
77 $CH_2Cl-CH_2Cl$	95 $CHF_2-CHCl_2$	110 $CH_2Cl-CCl_2F$	128 $CHBrCl-CF_3$	153 $CF_2-CF_3$
78 $CH_3F-CH_2J$	96 $CH_2Cl-CH_2Cl$	111 $CH_2J-CF_3$	130 $CHClF-CBr_2F$	154 $CCl_2-CCl_2F$
79 $CH_3F-CH_2Br$	97 $CHCl_2-CHClF$	112 $CH_2Br-CCl_2F$	131 $CHCl_2-CCl_2F$	155 $CBr_2-CBr_2F$
81 $CH_2Cl-CH_2J$	98 $CHF_2-CHBr_2$	113 $CH_2Cl-CCl_2F$	132 $CHF_2-CCl_3$	156 $CCl_2F-CCl_2F$
84 $CH_3F-CH_2F$	99 $CHBr_2-CHClF$	114 $CH_2Br-CBr_2F$	134 $CHBrF-CBr_2F$	157 $CJF_2-CJF_2$
85 $CH_2Cl-CH_2J$	100 $CHBr_2-CHBrF$	115 $CH_2J-CCl_2F$	137 $CHCl_2-CBr_2F$	158 $CBr_2F-CBr_2ClF$
86 $CH_2Br-CH_2F$	101 $CHCl_2-CHCl_2$	116 $CH_2Br-CBr_2F$	138 $CHCl_2-CCl_2F$	159 $CBr_2F-CBr_2F$
87 $CH_2J-CH_2F$	102 $CHCl_2-CHBr_2$	117 $CH_2Cl-CCl_3$	140 $CHF_2-CBr_2Cl$	161 $CBr_2Cl-CBr_2Cl$
88 $CH_3F-CHBr_2$	103 $CHBr_2-CHBr_2Cl$	118 $CH_2Br-CCl_3$	142 $CHBr_2-CBr_2F$	
89 $CH_2Br-CHBr_2F$	104 $CHBr_2-CHBr_2$	120 $CH_2Br-CBr_2Cl$	143 $CHBrF-CBr_2F$	
90 $CH_2Cl-CHCl_2$	106 $CH_3F-CF_3$	122 $CHF_2-CF_3$	144 $CHBr_2-CBr_2ClF$	



СУММА УНИВЕРСАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОГЕНОВ  $\Sigma z_{hal}$

Рис. 4. Зависимость нормальных температур кипения различных галогенсоединений от суммы универсальных параметров элементов-галогенов в молекуле. Светлыми кружками обозначены соединения фтора.

187 $BCl_3$	210 $Pd_3$	224 $GeBr_2$	234 $SiBr_2Cl_2$	242 $SiJCl_3$
191 $BBr_3$	210 $PBr_2Cl_2$	225 $GeBr_4$	235 $SiBr_2ClF$	243 $SiBr_2Cl$
196 $BT_3$	214 $PBr_3$	228 $SiCl_2F_3$	236 $SiJ_2F_3$	244 $SiBr_4$
203 $PF_3$	219 $GeF_4$	229 $SiBr_2F_3$	237 $SiBr_2F$	245 $SiJ_2Cl_2$
204 $PdClF_2$	220 $GeCl_2F_3$	230 $SiCl_2F_2$	238 $SiJ_2F$	247 $SiJ_2Cl$
205 $PBr_2F_2$	221 $GeCl_2F_2$	231 $SiJ_2F_3$	239 $SiCl_4$	249 $As_2Cl_3$
206 $Pd_2F$	222 $GeCl_3F$	232 $SiCl_3F$	240 $SiBr_2Cl_3$	250 $As_2Br_3$
208 $PBr_2F$	223 $GeCl_4$	233 $SiBr_2F_2$	241 $SiBr_2Cl_2$	254 $As_2J_3$



Таблица 1

литерат.		Нормальная температура кипения $t_{н.кип.} / ^\circ\text{C}$				
/7/		рассчитана				
		по уравнению 1.4	по уравнению 1.5	по уравнению 2.2 (табл.2)		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	-37, I	-43,55±26,08	-33,3±10,6	-37,3±0,9		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12,27	8,35±24,69	8,5±13,5	12,7±1,1		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	38,39	50,71±21,57	34,5±15,3	38,4±1,3		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	72,4	67,13±19,87	76,2±18,1	72,2±1,4		

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (2)

$$t_{н.кип.}(RX_i) = \alpha_{t,R} + \beta_{t,R} \sum_i Z'(x_i)$$

Н - Р уравн.	RX <sub>i</sub>	Коэффициенты и их среднеквадратичные ошибки			
		$\bar{\alpha}_{t,R}$	$S_{\bar{\alpha}}$	$\bar{\beta}_{t,R}$	$S_{\bar{\beta}}$
2.1	CH <sub>3</sub> X	-139,644	0,617	6,801365	0,045006
2.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> X	-93,682	0,604	6,259374	0,031015
2.3	Ix -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-53,298	0,926	5,879091	0,038788
2.4	Ix -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-17,292	1,113	5,621220	0,054832
2.5	2x -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-60,665	1,120	5,664698	0,057500
2.6	2x -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-24,644	2,003	5,466451	0,091549
2.7	2x -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-19,00	0,000	5,00000	0,00000
2.8	2x -2CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-43,007		5,512195	
2.9	Ix-2CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-23,057	0,988	5,417486	0,045139
2.10	Ix-2CH <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	15,823	1,586	4,994274	0,072476
2.11	CH <sub>2</sub> =CHX	-139,128	0,707	7,360446	0,032296
2.12	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> X	-57,357	0,232	6,031430	0,011905
2.13	CH <sub>2</sub> X-CH <sub>2</sub> OH	41,517	1,502	5,099839	0,068662
2.14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X	31,302	0,675	5,944625	0,035732
2.15	CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	-210,780	0,931	7,378617	0,026552
2.16	CHX <sub>3</sub>	-304,917	0,219	7,178746	0,004081
2.17	CX <sub>4</sub>	-382,820	2,423	6,758080	0,035629
2.18	CH <sub>2</sub> X-CH <sub>2</sub> X	-110,010	0,040	5,687941	0,001154
2.19	CH <sub>2</sub> X-CHX <sub>2</sub>	-175,311	4,555	5,666294	0,089302
2.20	CHX <sub>2</sub> -CHX <sub>2</sub>	-254,286	4,867	5,902439	0,068986
2.21	Si X <sub>4</sub>	-339,024	0,603	5,824321	0,008865
2.22	Ge X <sub>4</sub>	-346,840	1,845	6,322951	0,027095
2.23					

Таблица 3

Сравнение величин нормальных температур кипения ( $^{\circ}\text{C}$ ) I-галогеналкилов и 2-галогеналкилов, рассчитанных по уравнениям 2.2; 2.3; 2.4; 2.5; 2.6; и 2.7 таблицы 2 ( $t'$ ) и по уравнению 3 ( $t''$ ), с литературными данными ( $t$ ) /7,8,9/

RX	$t$	$t'$	$t'-t$	$t''$	$t''-t$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	-37,1	-37,3	-0,2	-38,7	-1,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12,27	12,73	0,46	12,27	0,00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	38,39	38,39	0,00	38,39	0,00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	72,4	72,2	0,2	72,8	0,4
$1\text{F}-\text{C}_3\text{H}_7$	-2,5	-0,4	2,1	-3,3	-0,8
$1\text{Cl}-\text{C}_3\text{H}_7$	46,6	46,6	0,0	45,1	-1,5
$1\text{Br}-\text{C}_3\text{H}_7$	70,82	70,75	-0,07	69,85	-0,97
$1\text{J}-\text{C}_3\text{H}_7$	102,45	102,50	0,05	102,50	0,05
$1\text{F}-\text{C}_4\text{H}_9$	32	33,3	1,3	32,1	0,1
$1\text{Cl}-\text{C}_4\text{H}_9$	78,4	78,3	-0,1	77,9	-0,5
$1\text{Br}-\text{C}_4\text{H}_9$	101,3	101,3	0,0	101,3	0,0
$1\text{J}-\text{C}_4\text{H}_9$	130	131,7	1,7	132,2	2,2
$1\text{F}-\text{C}_5\text{H}_{11}$				67,5	
$1\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	108,2			110,7	2,5
$1\text{Br}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	129,6			132,8	3,2
$1\text{J}-\text{C}_5\text{H}_{11}$				161,9	
$2\text{F}-\text{C}_3\text{H}_7$	-9,4	-9,7	-0,3	-11,1	-1,7
$2\text{Cl}-\text{C}_3\text{H}_7$	34,8	35,6	0,8	35,1	0,3
$2\text{Br}-\text{C}_3\text{H}_7$	59,41	58,86	-0,55	58,72	-0,69
$2\text{J}-\text{C}_3\text{H}_7$	89,45	89,45	0,00	89,89	0,44
$2\text{Cl}-\text{C}_4\text{H}_9$	68	68,3	0,3	68,3	0,3
$2\text{Br}-\text{C}_4\text{H}_9$	91,2	90,7	-0,5	90,8	-0,4
$2\text{J}-\text{C}_4\text{H}_9$	120	120,2	0,2	120,6	0,6
$2\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	97	97,0	0,0	101,2	4,2
$2\text{Br}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	117,5	117,5	0,0	122,7	5,2
$2\text{J}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	144,5	144,5	0,0	150,8	6,3

Таблица 4

Сравнение величин нормальных температур кипения ( $^{\circ}\text{C}$ ) галогензамещенных метана, рассчитанных по уравнениям 2.15; 2.16; 2.17 таблицы 2 ( $t'$ ) и уравнению 4 ( $t''$ ), с исходными литературными данными /7/.

$\Delta t$  - приводимая в литературе ошибка.

$S_{t'}$  - среднеквадратичная ошибка величины  $t'$ , рассчитанной способом наименьших квадратов.

	$t$	$\Delta t$	$t'$	$S_{t'}$	$t'-t$	$t''$	$t''-t$
I	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CClF}_3$	-81,3	0,2				-81,3	0,0
$\text{CBrF}_3$	-57,7	0,5				-55,6	+2,0
$\text{CF}_3$	-22,5	0,5				-22,2	0,3
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	-29,8	0,5				-31,3	1,5
$\text{CBrClF}_2$	-4,01	0,05				-4,15	-0,14
$\text{CBr}_2\text{F}_2$	22,8	0,1				23,0	0,2
$\text{CJClF}_2$	33	1				31,6	1,4
$\text{CCl}_3\text{F}$	23,70	0,05				23,70	0,00
$\text{CBrCl}_2\text{F}$	51,5	1,0				51,5	-0,1
$\text{CBr}_2\text{ClF}$	80	1				79,1	-0,9
$\text{CBr}_3\text{F}$	107	1				106,7	-0,3
$\text{CCl}_4$	76,73	0,03	76,73	4,85	0,00	76,73	0,00
$\text{CBrCl}_3$	104	1	104,4	5,0	0,4	105,5	1,5
$\text{CBr}_2\text{Cl}_2$	135,0	0,5	132,1	5,1	-2,9	134,3	-0,7
$\text{CBr}_3\text{Cl}$	160	1	159,9	5,3	0,1	163,0	3,0
$\text{CBr}_4$	190	2	187,6	5,4	-2,4	191,8	1,8
$\text{CHCl}_2\text{F}$	8,92	0,05				8,72	-0,19
$\text{CHBrClF}$	36,3	0,1				36,5	0,2
$\text{CHBr}_2\text{F}$	65	1				64,4	-0,6
$\text{CHClF}_2$	-40,7	0,1				-40,6	0,1
$\text{CHBrF}_2$	-14,5	0,5				-14,5	0,0

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8
$CH_2F_2$	21	I				20,0	-I
$CHCl_3$	61,20	0,05	61,20	0,43	0,00	61,20	0,00
$CHBrCl_2$	90	I	90,6	0,4	0,6	90,6	0,6
$CHBr_2Cl$	120	I	120,1	0,5	0,1	120,1	0,1
$CHBr_3$	149,5	0,1	149,5	0,5	0,0	149,5	0,0
$CH_2ClF$	-9	I				-8,9	0,1
$CH_2BrF$	18	I				18,0	0,0
$CH_2JF$	53,4	0,5				53,4	0,0
$CH_2Cl_2$	40,1	0,1	40,1	1,8	0,0	40,1	0,0
$CH_2BrCl$	68,3	0,5	70,3	1,9	2,0	70,2	1,9
$CH_2JCl$	109	I	110,2	2,1	1,2	109,9	0,9
$CH_2Br_2$	97,0	0,1	100,6	2,1	3,6	100,3	3,3
$CH_2JBr$	139	2	140,4	2,2	1,4	140,0	I
$CH_2J_2$	180,5	0,5	180,3	2,3	-0,2	179,6	-0,9

Таблица 5

Сравнение величин нормальных температур кипения ( $^{\circ}C$ ), рассчитанных по уравнениям 2.18; 2.19; 2.20 таблицы 2 ( $t'$ ) и уравнению 4 ( $t''$ ), с исходными литературными данными  $t''$  для галогензамещенных этана

RX	t	$\Delta t$	$t'$	$t' - t$	$t''$	$t'' - t$
$CHCl_2 - CHClF$	102,5	I			103,3	0,8
$CHBrCl - CHClF$	125,8	0,5			126,3	0,5
$CHBr_2 - CHBrF$	173	I			172,2	-0,8
$CHCl_2 - CHF_2$	59	2			61,1	2,1
$CHBrCl - CHF_2$	83	I			83,5	0,5
$CHBr_2 - CHF_2$	108	2			105,9	-2,1
$CHCl_2 - CHCl_2$	147,0	0,5	147,1	0,1	147,0	0,0
$CHCl_2 - CHBrCl$	172	I	171,3	-0,7	171,1	-0,9
$CHBrCl - CHBrCl$	195	I	195,5	0,5	195,1	0,1
$CHBrCl - CHBr_2$	220	2	219,7	-0,3	219,2	-0,8
$CH_2Cl - CHF_2$	35,0	0,5			35,5	0,5
$CH_2Br - CHF_2$	57	I			56,0	1,0
$CH_2J - CHF_2$	81,5	2,0			82,9	1,4
$CH_2Cl - CHCl_2$	113,61	0,05	113,67	0,00	113,67	0,00
$CH_2Br - CHBr_2$	183	2	183,4	0,4	184,7	1,7
$CH_2Br - CHCl_2$	138	2	136,9	-1,1	137,4	-0,6
$CH_2Cl - CH_2F$	52,8	0,1			52,6	-0,2
$CH_2Br - CH_2F$	72,0	0,5			72,6	0,6
$CH_2J - CH_2F$	100	3			99,1	-0,9
$CH_2Cl - CH_2Cl$	83,38	0,05	83,38	0,00	83,38	0,00
$CH_2Cl - CH_2Br$	106,7	0,1	106,7	0,00	106,7	0,0
$CH_2Cl - CH_2J$	137,5	2	137,4	-0,1	137,4	-0,1

Таблица 6

Сравнение величин нормальных температур кипения ( $^{\circ}\text{C}$ ) галогензамещенных моносилана, рассчитанных по уравнению 2.21 (с учетом поправочного члена  $\eta_{(F)}/\gamma$ ), с литературными данными ( $t$ ), взятыми из справочника

$$t'_{\text{н.кип.}}(Si X_n) = -339,024 + 5,824321 \sum_i Z'(x_i) + \eta_{(F)},$$

$$\eta_{(F)} = -\frac{0,79}{n_{x_i}} \sum Z'(x_i) + f.$$

	$t$	$\Delta t$	$t'$	$t' - t$	$S_{t'}$
$SiCl_3$	-70,0	0,1	-72,4	-2,4	1,0
$SiBrF_3$	-41,7	0,2	-51,8	-10,1	1,0
$SiJF_3$	-24	4	-24,6	-0,6	1,1
$SiCl_2F_2$	-32,2	0,1	-31,9	0,3	1,1
$SiBr_2F_2$	13,7	0,2	12,6	-1,1	1,1
$SiJ_2F_2$	84,5	0,5	75,0	-9,5	1,2
$SiCl_3F$	12,2	0,1	13,7	+1,5	1,1
$SiBrCl_2F$	35,4	0,2	36,5	+1,1	1,2
$SiBr_2ClF$	59,5	0,2	59,3	-0,2	1,2
$SiBr_3F$	83,8	0,2	82,2	-1,6	1,2
$SiJ_3F$	188	1	176,4	-11,2	1,4
$SiCl_4$	57,03	0,01	57,03	0,00	1,22
$SiBr_2Cl_2$	104,4		104,8	0,4	1,3
$SiJCl_3$	114	1	112,4	-1,6	1,3
$SiBr_3Cl$	128		128,7	0,7	1,3
$SiBr_4$	152,6	0,2	152,5	-0,1	1,4
$SiJ_2Cl_2$	172	1	167,7	-4,3	1,4
$SiJ_3Cl$	232	2	223,0	-9,0	1,5
$SiJ_4$	301,5	1			