

CH₂O

H₂CO

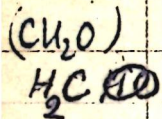
Weinberg A.

1920

Berichte, 1920, 53, 1347
O temperat. stromung u. nebe
zusammenhang

К вопросу о
температ.
сторминг

сблн



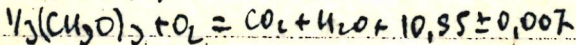
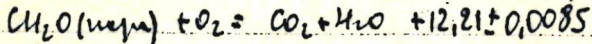
B90 - 9248 - IV

1924

Wartenberg H., Muchlinski A., Riedler G.
 Angew. Chem., 1924, 37, 457.

Исследование гуржалерина.
 Били изерени тенноу сичичу
 гуржалерина (ur), непероженерина
 и 2-нуровесивелене (~~сичичу~~ ~~042~~)

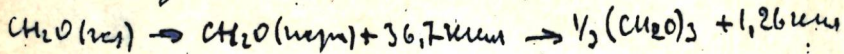
p = const.



сичичу)

C.A. 1925 - 769

По зад. данные вычислено



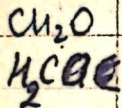
Вне сбалансированного цикла сгорания CH_2O в тихом
жестком режиме через смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ в горелке.

При переключении $V_{\text{жсн}}$, P , T и $t_{\text{сж}}$ для измерения только
сжиг CH_2 . Сжиг $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ производится в жестком.

Можно измерять: $\text{CO} + \text{CH}_4 + 2\text{H}_2$ или $\text{CH}_4 + \text{O}_2$

$$\Delta H(\text{H}_2\text{O жсн}) = 68,320$$

$$\Delta H(\text{CO}_2 \text{ жсн}) = 94,430$$

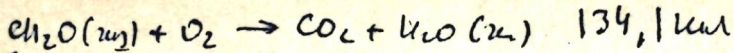


1395 - 9242 - 15 1925
Wartenberg H., Lerner-Steinberg —

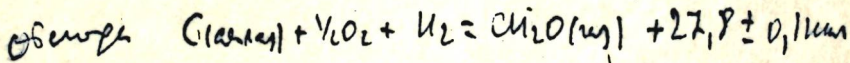
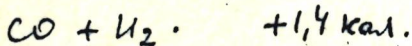
Angew. Chem., 1925, 38, 591.

Теневое облучение глицерола
не было обнаружено, Миллински
Теневое облучение глицерола
158,8 мк/сек. Это работа еще не
грана и, хотя не было обнаружено
свойства, при теневом облучении
еще не известно:

C. A. 1925-3202



↑ 3202 жм. высок. V, с выжиганием основной массы ^{из CO} жем
 $\pm 1\%$. Для жемов обжигания ~~жм~~



H₂CO

Kharasch H.S.,

1929

J. Res. NBS., 1923, 2, 359-430

Темлоба суренич описаниелу асф-
цели.

Темлоба суренич CH₂O пелне

134,1 kcal₁₅/mole ил 561,2 адс. грмолел

Селне и Wartenberg, Michlinic,

Riedler, Z. angew. Chem., 1924, 32, 452

Дир

Обзр илел
исполнел
описани

сбелу

H₂CO

Newton R.H Dodge B.F

1933

J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, ⁴⁷⁴⁷~~4748~~

Palmberg Henry CO, H₂, H₂CO &

CH₃OH I Pressure CO + H₂ $\rightleftharpoons$ CH₃OH

H₂ + HCOH $\rightleftharpoons$ CH₃OH

Усложнение за palmberg и др

Диф

200-250°C и 1-3 атм

Диф H₂ + CO $\rightleftharpoons$ H₂CO K_{p247°C} = 1.72 · 10⁻⁵

Диф H₂ + H₂CO $\rightarrow$ CH₃OH K_{p197°C} = 2090

250 атм. Диф

сбсн)

$$\lg K_{p1} = \frac{374}{T} - 5,431 \quad \text{и} \quad \lg K_{p2} = \frac{4500}{T} - 6,470$$

(за увеличение объема по теплов. параметрам!!)

CH₂O

Bqp - 9233 - IV | 1933

Walker F.

ΔH_f

"J. Am. Chem. Soc."
1933, 55, 2821-26.

B 951-IV

1935

CH₂O

Spence R., Wild W.

T_m

J. Chem. Soc., 1935, 506-509

T_b

ΔH_f

1938

Энергия

связей

 H_2CO

Schmid R., 1938 L

Math. Naturw. Anz ungar Acad Wiss

57, 637

образ

Энергия образования и диссоциации
углеродных соединений и радикалов $HCN, C_2H_4, SO_2, CH_2O, COCl_2$

20352 CA 1939 показано, какой получил C (осн сост)

CH₂D

1941

Kotter # W
y. Soc Chem Ind 60, 213

Chloro, alkane u. norepinephrine-
aldehyde

1941

 H_2CO

Thompson H. W.

 $COCl_2$ Trans. Far. Soc., 1941, 37, 251

Термодинамические функции
и равновесия гидрирования, окисления,
гидрохлорирования, гидратации

Окисление,
Равновесие

Дл. CH_2O по Rich. Ross.

сб. 41

CH_2O

Delépine M., Bodoche M.,

Compt. rend., 1842, 214, 777Термохимия CH_2O , $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}$
и производныхТеплота
сгорания
и кипения

Теплота сгорания в кал и Дж в кал

 $\text{gly}(\text{CH}_2\text{O})_3$ 4026,7 и 41,85 $(\text{CH}_2\text{O})_4$ 4008,1 и 42,45

Параформальдегид - 3720,4 и 42,7.

H_2CO

Zeise H.

Z. Elektrochem., 1842, 48, 497

Средствами к термодинамике. (III)

Действ. ΔH CH_2O изм. по Rich.Russ $\Delta H_{298} = -28480$.Newton Dodge r JACS, 1930, 55, 4753 ΔH мелкие измерения H_p по $H_2 + CO \rightarrow CH_2O$ и м.м. $\Delta H^\circ_{298} = -28300$

и эти данные в эксп. по измерениям

 $\Delta H_{298}^\circ = -27800$

1942

 H_2CO

Zeise H.

Z. Electrochem., 1942, 48, 707 (633-711)

Термодинамические функции не-
 точных данных и предположений, сосредото-
 ченных в изобретательскую сторону

AIF

Синтетический мет.

свободн

~~В ГИЗ мет~~

CH_2O

D(H-CO)

1946

Style D.W. B., Summers D.,

Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 288

Ранее 200°C и выше было показано
наличие CH_2O и его сильной температурной
интенсивности, соответствующей $E = 18$

См в I и III к-та.

если нет на CH_2O , проверить H-CO.

CH₂O

δH₂

ВФ-760-IV 1947

Усман М.Б.

Гербер М.И.

М. ана. Жилин 2, 135-146
1947

CH₂O

130p-745-IV 71950.
gliceto A.

(ΔH_f)

crp. 786-94.

„Sul. Sistema acqua-formalde.
de. - Nota IV. Tonalità termica
della polimer.

CH₂O

Kenneth A.

1950

Kobe K. A., Pennington R. E.

Petroleum Refiner 1950, 29, No 9, 135

Термодинамические свойства углеводородов
XIII. Некоторые окисленные углеводороды

Угле C₁ и C₂

Термодинамические

$$\Delta H_{298,15}^{\circ} \text{CH}_2\text{O (г)} = -27,7$$

$$\text{CH}_3\text{CHO (г)} = -39,76$$

$$\text{CH}_3\text{OH (г)} = -48,1$$

Данные



Угле и др. Val. NBS

ссылка, с. 45, 429i

CH₂O

№.-164

1951

D(4-c)

Calvert Y.G., Steacie E.W.R.,

<Мини

J. Chem. Phys., 1951, 19, 176

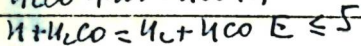
Глобальное поглощение в ультрафиолетовом
и инфракрасном свете при 3130 Å.

Исследованы глобальное поглощение CH₂O при 3130 Å и
в широком диапазоне температур. Экспериментальные данные
по скорости образования газа и пропор-
циональные перелому спектра и интенсивности
поглощения света, а при повышенной
интенсивности спектра увеличивается

28

свободной

при образовании гидратированной или иеритовой воды
иеритово гидратированной. Промышленность по иеритовым
реакциям. Иеритовые гидратированные



Полимер, то есть образованный на основе
при иеритовых иеритовых средах. Полимер,
то есть иеритовые реакции при образовании
иеритовой воды — то есть иеритовые реакции
активных веществ и соединений.

CH₂O

Bp - 1848 - IV 1952.

de Jong 7 6.

de Jonge 7.

"Rec. trav. chim."

1952, 71, 643-60.

(Δ Hay)

исо

Н₂СО

III И I

мерны

рассчитать

СОН₂

Савицкий А.В

ме-173

1952

ДАН СССР, 1952, 87, 631

Защитные свойства при воз-
действии термических процессов
окисления металлов.

мерны рассчитать

$D(\text{COH}-\text{H}) = 89,2 \text{ мм. (средн.,}$
материальных данных
исб)

Презентация литературных произведений
результатом исследований. Хорошо совмещено
с известными данными. Великолепно

$$2(\text{COH} - \text{ce}) = 73,9$$

1954

 $\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3$
 ~~CH_2O - CH_3~~

Gray P.,

Proc. Roy. Soc., 1954, A221, 462 ~~CH_3 - CH_3~~ ~~CH_3 - CH_3~~ ~~CH_3 - CH_3~~ ~~CH_3 - CH_3~~

Алкел - Иерусал.: Химический
 ун-т при переименовании и другие
 процессы.

 NH
 обур

Данные по субстанции обуро-
 бену H, O, Me, Et, MeO, EtO,
 MeOH, EtOH, MeOMe, MeOEt, EtOEt,
CH₂O и MeCHO.

сравн.

C.A. 1954-6264h

1955

$(CH_2O)_2$

Cass R.S. a.o.

Chem. a. Ind. 1955, №14, 387

Аноблинный термостабильный
пероксид

термостабильный

HCO-H

Bφ-5351-III

1957

Alec H. Schoer

(cc)

Ann Rev. Phys. Chem.

1957, 8, 439.

Call BCD

1961

M 1079

CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$, HCHO ,
 HCOOH , CH_3COOH , HCOOCH_3 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$,
 $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{OH}$ (ΔH_f)

Green J.H.S.

Quart.Rev., 1961, 15, 125-52

Thermodynamic properties of organic
oxyden compounds

ARPC., 1965, 63, N 23

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$

F

COH₂, CO₂ | BP-768-III | 1962

($\Delta H, \Delta F,$
 $\Delta S, C_p$)

Venkateswarlu K.,
Rajalakshmi K.V.

Acta phys. polon., 1962,
22, N5, 417-421

9656

1963

CH₃CHO, HCHO (A E, A S)

Gracen L.C., McTigue P.T.
J. Chem. Soc., 1963, Nov.,
5217-5223

Hydration ...

H₂CO...

Ионы 9782

1964

16 Б409. Энергетика некоторых окисленных органических ионов в газовой фазе. Munson M. S. B., Franklin J. L. Energetics of some gaseous oxygenated organic ions. «J. Phys. Chem.», 1964, 68, № 11, 3191—3196 (англ.)

С использованием масс-спектрометрич. метода определена теплота образования ионов CH_2OH^+ (I), CH_3O^+ (II), CH_3CHOH^+ (III), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$ (IV). Для I и III, образующихся при расщеплении молекул нормальных спиртов, она равна 174 и 143 ккал/моль, а для II и IV, образующихся при расщеплении соединений других классов, 202 и 160 ккал/моль. Определено сродство к протону молекул воды, метилового спирта, формальдегида, ацетальдегида, муравьиной уксусной и пропионовой к-т. Результаты сопоставлены с литературными данными.
О. Власов

Х. 1965. 16

CH_2O

Wada G.

1965

D-5

Фиссертауиз

(OH_4)

Масс спектрометр.
исследования ...

Cu₂O (Δ 9f)

V 2980

1966

Osterwald Lösg. EMK-Messungen an
flüssigem Kupfer im Gleichgewicht
mit festem oder flüssigem Kupfer
(I)-Oxid. "Z. phys. Chem."

(BRZ), 1966, 49, n 3-5, 138-146

(нем.)

Г. А. - не чужие

ЕСТЬ ОПЕЧАТ.

М

CH₂O мс-152

IV-м-2384

1966

D(H-HCO)

18 Б703. Кинетика и механизм газофазной реакции йода с формальдегидом и энергия связи C—H в формальдегиде. Walsh R., Benson S. W. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction between iodine and formaldehyde and the carbon-hydrogen bond strength in formaldehyde. «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, 88, № 20, 4570—4575 (англ.)

Опыты проводились в статических условиях при 543—481,5° К и давл. йода 2,81—3,16 и CH₂O 7,61—74,5 мм. Йодиды, J₂ и CH₂O анализировались спектрофотометрически. Основными продуктами реакции являются CO и HJ. В очень небольшом кол-ве образуется CH₃J. Механизм реакции состоит из элементарных актов: J₂+M $\rightleftharpoons$ 2 J+M (1); CHO+J₂→JCHO+J (2); J+CH₂O $\rightleftharpoons$ CHO+HJ (3); обратная стадия (4); JCHO→HJ+CO.

2. 1964. 18



Формальдегид очень нестоек и сразу распадается. Лимитирующей стадией является реакция (4). Для начальной скорости реакции получено выражение: $0,5 d[\text{HJ}]/dt = k_3 K_{J_2}^{1/2} [\text{J}_2]_0 [\text{CH}_2\text{O}]_0$, где K_{J_2} — константа равновесия реакции (1). Найдено: $\lg k_3 = 10,92 - 17,43/\theta$ ($\text{лмоль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), где $\theta = 2,303$. Образующийся HJ тормозит реакцию. Из определенного в опыте отношения k_4/k_2 найдено $E_4 \sim 1,5$ ккал. Откуда ΔH р-ции (3) равна $E_3 - E_4 = 15,9$ ккал/моль. Из термохимических данных и теплоты реакции (3) рассчитана энергия связи (HCHO), равная $87,0 \pm 1$ ккал. Рассчитана также π -связь в CO : $D(\text{CO}\pi) = 68,5 \pm 2$ ккал.

С. Поляк

Вр - 8176 - XIV

1968

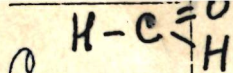
НСНО

Ср; ΔH_v ; p + CH_3CHO

2 Б711. Физические свойства углеводородов. Часть 24. C_1 — C_4 -альдегиды. Gallant Robert W. Physical properties of hydrocarbons. Part 24. C_1 — C_4 aldehydes. «Hydrocarbon Process.», 1968, 47, № 5, 151—160 (англ.)

Для муравьиного (I), уксусного (II), пропионового (III) и масляного (IV) альдегидов приведены графич. зависимости след. физ. св-в; давление пара (P) I—IV от -150 до $+240^\circ$; P и парц. давл. водн. р-ров I от 20 до 110° ; теплот испарения I—IV от -80 до $+240^\circ$; теплоемкость газ. и жидк. I—IV от 0 до 1000° и от -80 до $+120^\circ$, соотв.; плотность (ρ) жидк. I—IV от -80 до $+240^\circ$ и ρ водн. р-ров I при 18° ; вязкости газ. и жидк. I—IV от 0 до 500° и -80 до $+80^\circ$; поверхн. натяжения I—IV от -80 до $+100^\circ$; теплопроводность газ. I—IV от 0 до 500° . Часть 23 см. РЖХим, 1969, 23Б743. Н. Зубарева

X. 1970. 2



C. - coeq

C₁-C₄-aldehydes

P, Cp

Bp - 8176 - XIV

1968

22223b Physical properties of hydrocarbons. XXIV. C₁-C₄ aldehydes. Gallant, Robert W. (Dow Chem. Co., Plaquemine, La.). *Hydrocarbon Process*. 1968, 47(5), 151-60 (Eng). Thirteen graphs are presented which show the vapor pressure, heat capacity, thermal cond., viscosity, and d. of the C₁-C₄ aldehydes. 22 references. J. F. Shultz

+3

C. A. 1968. 69.6



ВФ-8282-XIV

1968

МСМО

13 Б1144. Определение констант равновесия реакций гидратации и протонирования формальдегида спектрофотометрическим методом. Силинг М. И., Аксельрод Б. Я. «Ж. физ. химии», 1968, 42, № 11, 2780—2786

Спектрофотометрически определены термодинамич. характеристики протонирования формальдегида (I) ($pK_{a_{23}}^{\circ} = -4,97$, $\Delta H = -1,86$ ккал/моль, $\Delta S = -29$ энтр. ед.) и гидратации I ($\lg K = 1120/T - 2,75$, $\Delta S = -12,6$ энтр. ед.). Значения K , определенные с помощью спектрофотометрирования водн. и сернок-тных р-ров I, близки друг к другу. Автореферат

КС

Х. 1969. 13

~~HCOT~~

Commun 2375a-IV 1968
Rep -

HCNO

Lie M.T.H., Laidler Ky

(ΔH_f°) Can. J. Chem., 1968, 46 (4)
479-90.

CH₂O
НСНО

K_p
 ΔH°

ВФ-83-XIV

1979

12 Б1267. Равновесие в газовой фазе между триоксаном и формальдегидом: стандартная энтальпия и энтропия тримеризации формальдегида. Busfield W. K., Merigold D. The gas-phase equilibrium between trioxan and formaldehyde the standard enthalpy and entropy of the trimerisation of formaldehyde. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 19, 2975—2977 (англ.)

В интервале t -р $72-108^\circ$ измерены константы равновесия (K_p) р-ции $3 \text{H}_2\text{CO (газ)} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \text{ (газ)}$. Зависимость K_p от t -ры имеет вид: $\lg K_p = (7,35 \pm 0,11) \cdot 10^3/T - (23,8 \pm 0,6)$. При 363°K : $\Delta H^\circ = -140,7 \pm 2,1 \text{ кдж/моль}$ и $\Delta S^\circ = -379 \pm 12 \text{ э. е.}$ При $298,15^\circ \text{K}$: $\Delta H^\circ = -139,2 \pm 2,1 \text{ кдж/моль}$, $\Delta S^\circ = -375 \pm 12 \text{ э. е.}$ Результаты хорошо согласуются с расчетом ΔH по данным о теплотах сгорания и значениям ΔS , полученным по спектроскопич. данным и данным о теплоемкости.

И. Васильев

X. 1970. 12

мемо

Kc

X. 1970. 1

1 Б719. Конденсация формальдегида с амидами.
Slota Raymond, Le Hénaff Philippe. Sur la
condensation du formol avec les amides. «C. r. Acad. sci.»,
1969, C268, № 15, 1389—1391 (франц.)

Экспериментально изучено равновесие р-ций взаимодей-
ствия формальдегида в водн. р-ре с рядом амидов и
их производных — формальдегидом (I), ацетамидом,
пропионамидом, бутирамидом, изобутирамидом, триме-
тилацетамидом, бензамидом, хлорацетамидом, N-метил-
ацетамидом, N-этилацетамидом, N-изопропилацетамидом
(II), N-ацетилгликолем, N-метилолформаидом, N-метил-
олацетамидом (III) и N-метилолпропионамидом (IV) при
23°, а также, за исключением последних трех в-в, при
40°. Р-ция проводилась путем прямого синтеза в буф. сре-
де, причем при pH 10 образовывались преимущественно
моно- и дигидроксиметиленамины, а при pH 4 образовы-

1969

8886

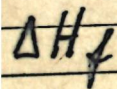
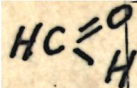
111

+1



вался также метилендиамид. Состав равновесных смесей определялся путем хим. анализа. По полученным результатам вычислены величины K (равн.), а также для первых восьми аминов — величины ΔH . Наибольшее значение (2760 ± 50 при 23°) имеет K (равн.) в случае I, а наименьшее (5—8 при 23°) в случае II—IV. Величины $-\Delta H$ в среднем равны 5—6 ккал/моль (для I 8,85 ккал). Полученные результаты обсуждаются с точки зрения структуры молекул амидов.

С. Огородников



Birley G. Y.

Skinner H. A.

1930

Trans. Far. Soc., 66 (4),
791.

($\text{Cu. C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) I

CH₂O

ΔH_f

Bodor N., et al

1970

J. Amer. Chem. Soc.,

92, 13, 3854.



$\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})^-$

Вср - 424 - XIV 1970

p-p

НСНО

K_c

(Б1184.) К вопросу о кислотной диссоциации гидрата формальдегида. Буданов В. В., Кибенко В. Д. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1970, 13, № 10, 1536—1538

Методом потенциометрич. титрования бескарбонатным водн. р-ром NaOH изучено влияние ионной силы р-ра на равновесие р-ции $\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}(\text{OH})^- + \text{H}^+$ с целью определения термодинамич. константы диссоциации (K_D) метиленгликоля по первой ступени. Графич. методом по ур-нию кривой титрования смеси 2 слабых к-т при 25° и $\mu=0,2$ —2 определена величина $pK_D=12,69$, хорошо согласующаяся с лит. данными. Р. И. Аистова

X. 1971.9

№20
КСНО

XIV-1425

1970

20 Б681. Измерение теплот сгорания методом пламенной калориметрии. Часть 6. Формальдегид, глиоксаль. Fletcher R. A., Pilcher G. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 6. Formaldehyde, glyoxal. «Trans. Faraday Soc.», 1970, 66, № 4, 794—799 (англ.)

Измерены энтальпии сгорания (ΔH_1) газ. формальдегида (I) и глиоксаля (II) при 25°. Вычислены энтальпии образования (ΔH_2) газ. I и II. Далее приведены соединения, $-\Delta H_1$, $-\Delta H_2$ в ккал/моль: I; $136,42 \pm 0,10$; $25,95 \pm 0,11$; II; $205,76 \pm 0,18$; $50,66 \pm 0,19$. Полученное значение ΔH_2 I сопоставлено с величинами, вычисленными из констант равновесия р-ции, найденными из тепловых эффектов р-ций гидролиза и с лит. значением ΔH_2 определен-

ΔH_f

+1

ⓧ

X. 1970

20

ным ранее (Часть V см. РЖХим, 1970, 11Б1174) тем же методом, что и в данной работе. Вычислена разность энергий связи $2D(\text{H}-\text{CHO}) - D(\text{OHC}-\text{CHO}) = 105,44 \pm \pm 0,29$ ккал. Энергия связи $D(\text{H}-\text{CHO}) = 88,5 \pm 0,9$ ккал. Этот результат сопоставлен со значениями энергии связи $D(\text{H}-\text{CHO})$, полученными кинетич. и спектроскопич. методами и методом электронного удара. И. Васильев

HCHO

XIV-1425

1970

 ΔH_{comb}

137184u Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. 6. Formaldehyde, glyoxal. Fletcher, R. A.; Pilcher, Geoffrey (Chem. Dep., Univ. Manchester, Manchester, Engl.). *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66(4), 794-9 (Eng). The heats of combustion of HCHO and glyoxal have been measured in the gaseous state at 25° and 1 atm pressure by using a flame calorimeter: ΔH_c° (HCHO, g) = -570.77 ± 0.42 kJ mole⁻¹, ΔH° (glyoxal, g) = -860.88 ± 0.75 kJ mole⁻¹. The heats of formation have been related to the dissocn. energies of the C-H bond in HCHO and the central C-C bond in glyoxal to give $2D(\text{H-CHO}) - D(\text{OHC-CHO}) = 441.2 \pm 1.2$ kJ. RCTD

C.A. 1970. 72. 26

ВФ - 194 - XIV

1970

НСОН

24 Б648. Обратимая гидратация формальдегида. Термодинамические параметры. Zavitsas, Andreas A., Coffiner Mark, Wiseman Thomas, Zavitsas Lourdes R. The reversible hydration of formaldehyde: Thermodynamic parameters. «J. Phys. Chem.» 1970, 74, № 14, 2746—2750 (англ.)

Методом УФ-спектроскопии исследовано равновесие реакции гидратации формальдегида в водн. р-ре и вычислены изменение энтальпии $\Delta H = -8,4 \pm 0,5$ ккал/моль и изменение энтропии $\Delta S = -12,6 \pm 1,7$ э. е. Отмечено незначительное смещение максимума полосы поглощения пика при изменении температуры. И. Васильев

 ΔH

гидратации

X. 1970. 24

HCO-H

Warneck Peter.

1971

"Z. Naturforsch"

(D)

1971, 26a, N 12, 2047-2057

ромонизация . . .

(ср. CH_2OH^+ ; I)

HCOH

Andre Jean Marie;

1972

(Δ Hamon)

"Ann. Soc. Sci. Bruxelles,
Ser I," 1972, 86 (1) 130-92.

(ser HCOH; III)

НСНО

реакция
при высоких
темпер.

3 Б706. Термодинамический расчет выхода формальдегида в реакции $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ при высоких температурах. Ессьман В. И., Коломойцев В. С., Мелик-Асланова Т. А. «Азерб. ким. ж.», Азерб. хим. ж., 1972, № 5—6, 24—27 (рез. азерб.).

Приведены методика и результаты термодинамич. расчета выхода формальдегида в р-ции $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ при высоких т-рах. Расчеты проведены при давл. 1, 5, 10, 20, 40 атм и соотношениях исходных продуктов $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$;

2; 5; 10; 0,5 в интервале т-р 800—2000° К. Показано, что максимум выхода формальдегида приходится на область т-р 1100—1400° К, смещаясь в сторону более высоких т-р с повышением давл. Показана целесообразность проведения плазмохим. процесса получения формальдегида в р-ции $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ при повышенных т-рах и давлениях. Автореферат

1972

1973. № 3

HCHO

ВФ - X - 7896

1973

Hirley B.C.,

Advan. Quantum. Chem.

1973, 7, 315-34 (ann.).

ΔH_f°
кв. мех.
расчет.

(see Li2 ~~78~~ 1)

C.A. 1973, 78, N22, 141076 b.

30625.74.3
Ph, Ch, TE

H_2CO^+

(АН⁰) 96559 *

4-805

Setser D.W.

Formation of $CO^+ + (A^2\Pi)$ from
dissociation of COS^+ , H_2CO^+ , $HCOOH^+$
and $(HCO)_2^+$.

"Int.J.Mass Spectrom.and Ion Phys.", 1973,
11, N 3, 301-304

(англ.)

0901 ВИК

888 890' 2 2 4

ВИНИТИ

CH₂O

1974

Сокольская А. В., Зельдович Н. М.

Воздействие ультразвуковых волн на водный раствор формальдегида и гидроксиламина.

Журн. физ. химии, 1974, т. 48, вып. 11 ©, с. 2792—2795.

Список лит.: 8 назв.

— — 1. Ультразвук — Химическое действие. 2. Формальдегид — Растворы водные — Действие ультразвука. 3. Гидроксиламин — Растворы водные — Действие ультразвука.

№ 145373

11 № 11972

Вс. кн. пал. 27 XII 74

УДК 543.8

15.3

40807.8791
TC, Ch, Ph

40771023

1974

CH₂O д. Натом

2260

Eaker Charles W., Hinze Juergen.

Semiempirical MC-SCF theory. I. Closed shell ground state molecules.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1974, 96, N 13,
4084-4089

(англ.)

0102 н.з.

135 136

2154

ВИНИТИ

40521.7275
A, A-2, TE

H_2CO

38226

(кр)

1974

* 4-4951

Fehsenfeld F.C., Dunkin D.B., Ferguson E.E.

On the association of C^+ and COH^+
with H_2 .

"Astrophys. J.", 1974, 188, N 1, Part 1,
43-44

(англ.) 0 114 0000 !

092 095 1 0 6

ВИНИТИ

H_2CO

1976

18 Б802. О теплотах испарения алифатических альдегидов C_1-C_4 и диметилосиметана. Бражни-ков М. М., Пещенко А. Д., Ралько О. В. «Ж. прикл. химии», 1976, 49, № 5, 1041—1044

($\Delta H_v, P$)
В эбулиометрах Свентославского измерены давления насыщ. паров изомасляного альдегида (I) и диметил-осиметана (II) в интервале т-р, соотв. для I 36,1—64,2° и для II 22,9—41,3°. Для этих соединений, а также для формальдегида (III) подобраны коэф. ур-ний Антуана и по предложенным ур-ниям рассчиты-ваны значения т-р кипения для общепринятых давле-ний, а также скрытые теплоты испарения I, II и III соотв. ΔH (исп.; т. н. к., ккал/моль) 7,71; 7,08 и 4,78, ΔH (исп, 298, ккал/моль) 7,18; 6,83 и 5,43. Рассмотрены закономерности в теплотах испарения в ряду али-фатич. альдегидов C_1-C_4 .
Автореферат

X1976 N 18

60407.1823

TC, MGU, Ch, Ph

 H_2CO^+ (4H⁺)

40892

1976

 HCO^+

MPL

X-12257

Guyon Paul Marie, Chupka William A.,

Berkowitz Joseph. Photoionization mass spectrometric study of formaldehyde H_2CO , $HDCO$ and D_2CO .

"J. Chem. Phys.", 1976, 64, N 4, 1419-143 (SHGA.)

6

0594 PER

564 569

586

ВИНТИ

60407.1823

TC, MGU, Ch, Ph

40892

1976

#4-12251

Guyon Paul Marie, Chupka William A.,
Berkowitz Joseph. Photoionization mass
spectrometric study of formaldehyde H_2CO ,
HDCO and D_2CO .

"J. Chem. Phys.", 1976, 64, N 4, 1419-

143 (англ.)

6

0594 МЕР

232
400

564 569

586

ВИНТИ

CH_2O^+

CHO^+

1977

Rosenstock H. L. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,

1977, 6. Suppl. N1, p1-246

1-277

T.G. CB-Ba

70420.4701
Ch, TC

H_2CO

(25071
(АНГЛ))

1977

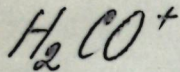
*9-18059

Slanina Z., Berák P., Zahradník R.
Applicability of semiempirical methods in
calculations of equilibrium constants of
gas-phase chemical reactions.
"Collect. Czech. Chem. Commun",
1977, 42, N 1, 1-15 (АНГЛ.)

0857. пнк.

804 808 8 4 8

ВИНИТИ

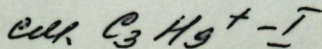


1978

Hiraoka Kenzo, et al

"Adv. Mass Spectrom. Vol. 7B.
Proc. 4th Int. Mass Spectrom.
Conf., Florence, 1976. London,
1978, 1408-18.

(ΔH_f)



CH₂D

ommuck 8628

1979

Dewar M. J. S., et al.

(ΔHf)

J. Chem. Soc. Faraday

Trans. II, 1979, 75 (6)

829-40

H_2CO

номер 8611

1979

Goddard J. D.; et al.

гетероатомы,

номер.

энергия

поверхности.

J. Chem. Phys., 1979,
70 (11), 5117-5134.

H_2CO

D_2CO

вращат.
структ.
перехода

1 Д184. Влияние колебания с большой амплитудой на вращательную структуру перехода молекулы формальдегида при 3500 Å. The effect of the large amplitude vibration on the rotational structure of the 3500 Å transition of formaldehyde. Part I., Kreglewski M. «J. Mol. Struct.», 1979, 55, № 1, 135—142 (англ.)

С использованием упрощенного варианта гамильтониана нежесткой молекулы, выведенного Хоугеном, Банкером и Джонсом, в котором учитывается только вращательно-инверсионное взаимодействие, выполнен расчет энергии низких вращательных уровней колебательных состояний с $v_4 \leq 3$ молекул H_2CO и D_2CO в возбужденном электронном состоянии $^1(\pi^*)$. Результаты сопоставлены с эксперим. данными, полученными по системе полос при 3500 Å перехода $^1A_2 \leftarrow x^1A_1$. Расчет не воспроизводит эксперим. зависимость вращательных постоянных от v_4 .
М. Р. Алиев

1979

(+1) ☒

Ф.1080.№1

H₂CO

ommua 8164

1979

окисление
на Cu

Wachs J.E. Madix R.J.

Surface Sci., 1979, 84,

375-386

The oxidation of H₂CO on a
Cu (110) surface.

CH_2O^+

номер 9318

1980

теорет.

стабильн.

ΔH разном.

кв. мех.

расчет

Bohma W. J.; et al.

Intern. J. Mass Spect.

and Ion Phys., 1980,

33, 87-93.

CH₂O

Commu 12895

1981.

Bombach R., et al.

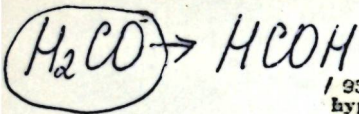
mass-charge

Int. J. Mass-spectrom.

and Ion Phys., 1981,

40, 245-285.

(4Hf)



1981

ΔH isomeriz.

/ 95: 157043a Features of the formaldehyde potential energy hypersurface pertinent to formaldehyde photodissociation. Goddard, John D.; Yamaguchi, Yukio; Schaefer, Henry F., III (Inst. Theor. Chem., Univ. Texas, Austin, TX 78712 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(7), 3459-65 (Eng). Several features of the H_2CO potential surface were explored using recently developed analytic CI gradient techniques. Employing a double zeta plus polarization basis set and CI including all valence shell single and double excitations, the transition state for the mol. dissocn. $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ was precisely located and characterized by its vibrational frequencies. These results support previous, less sophisticated, theor. predictions that the activation energy for this process is ~ 87 kcal/mol. A similar theor. treatment for the $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCOH}$ isomerization suggests an activation energy of ~ 84 kcal/mol for this process. For the dissociative process, the reaction pathway was mapped out in the vicinity of the saddle point. At the most complete level of theory, the structures and energetics of cis- and trans-hydroxycarbene were detd. along with some information concerning their (yet unobsd.) electronic spectra. The lowest singlet-singlet vertical electronic transition is predicted to lie at ~ 3.2 eV.

C.A. 1981, 95, N18.

HCHO

CH_2O

(ΔH)

Ommex 12608

1981

Hatakeyama S., et al.,
J. Phys. Chem. 1981, 25,
2249-54.

H_2CO

1981

15 Б1054. Роль промежуточного продукта, постулированного Криги, в исследовании реакции $\text{CH}_2 + \text{O}_2$ методом матричной термолюминесценции. Martinez Richard L., Huie Robert E., Herro'n John T. The role of the Criegee intermediate in the matrix thermoluminescence study of the $\text{CH}_2 + \text{O}_2$ reaction. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 12, 5975—5977 (англ.)

Обсуждаются результаты работы Ли и Пиментела (Lee Y.-P., Pimentel G. C., «J. Chem. Phys.», 1981, 74, 4851) по исследованию спектров матричной термолюминесценции в системе $\text{CH}_2 + \text{O}_2$, где были обнаружены две системы полос испускания муравьиной к-ты в областях 310—360 и 390—490 нм (переходы $a^3A'' \rightarrow X^1A'$ и $A'^1A' \rightarrow A^1A''$ соотв.). Сделан вывод, что эти системы обусловлены образованием возбужденных мо-

м.п., Vi

Х. 1982, 19, N 15.

лекул муравьиной к-ты при изомеризации возбужден-
ного промежут. продукта типа диоксиметилена H_2COO ,
возникающего в перв. процессе взаимодействия $\text{CH}_2 +$
 $+\text{O}_2$ и постулированного Криги (Criegee R., «Angew.
Chem. (Int. Ed.)» 1975, 14, 745). Этот промежут. про-
дукт наблюдался ранее др. исследователями при
озонолизе алкенов. Другие возможные структуры про-
межут. продуктов, например, диоксиран $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}$
или метиленбис(окси) $\text{H}_2\text{O}(\text{O})\text{O}$, исключаются ввиду
отсутствия соотв-щих полос в ИК-спектрах продуктов,
стабилизированных в матрице. В. Е. Скурат

H_2CO

1982

4 Б1108. Влияние растворителя на электронные переходы и другие свойства растворенных молекул. The effect of the solvent on electronic transitions and other properties of molecular solutes. Bonaccorsi R., Ghio C. «Curr. Aspects Quantum Chem., 1981. Proc. Int. Conf. and Workshop, Barcelona, 28 Sept.—3 Oct., 1981». Amsterdam e. a., 1982, 407—426 (англ.)

Развита процедура колич. учета влияния р-рителя на электронные св-ва молекул, основанная на прямой оценке зарядового распределения, индуцированного поляризацией р-рителя на поверхности полости, окружающей молекулу. Соотв-щий эффективный гамильтониан включает электростатич. компоненту взаимодействия р-ренной частицы с р-рителем. Учет этой компоненты в гамильтониане приводит к модификации эффективных зарядов на атомах р-ренной молекулы, что, в свою очередь, изменяет поляризацию среды вне полости. Т. обр. осуществляют необходимое число итераций, пока не будет достигнута сходимость в эффективных зарядах

миссия.
оценки

ⓧ
(74)

X. 1984, 19, N 4

или в поляризации. Развитый метод может быть применен к молекулам любого размера и достигаемый уровень точности расчета определяется качеством используемых неэмпирич. волновых функций. Детально рассматривается применение метода для расчета обусловленных сдвигов в электронных спектрах поглощения и испускания. Численные оценки проведены для молекул H_2CO , CH_2NCO , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, FHCN и F_2CO .

Э. Герман

H_2CO

1982

3 Б68. Спектрофизика и фотохимия молекулы формальдегида. Часть II. Spectrophysics and photochemistry of the formaldehyde molecule. Part II. Buck Henk M. «Res. trav. chim. Pays. Bas», 1982, 101, № 7—8, 225—233 (англ.)

Статья обзорного характера. Обобщены результаты квантовохимических расчетов фотофиз. и фотохим. св-в формальдегида (I). Показано, что при фотовозбуждении могут происходить: а) изомеризация I в оксикарбен $HC\dot{O}H$ (II), б) прямая диссоциация I на $H_2 + CO$ и в) прямая диссоциация $I \rightarrow H\cdot + HCO\cdot$. Активационный барьер (АБ) в реакции $I \rightarrow II$, рассчитанный в двухэкспоненциальном базисе с дополнительным включением в него поляризац. орбиталей и учетом электронной корреляции, составляет 84 ккал/моль. Энергия нижнего возбужденного синглетного состояния составляет лишь 80,6 ккал/моль. Автор считает, что фотохим. р-ция $I \rightarrow II$ может протекать либо путем туннелирования протона, либо путем катализа этой р-ции молекулой с гетероатомом. АБ обр. р-ции $II \rightarrow I$ 31 ккал/моль. Указано

ΔH_f ;

(4) ~~17~~

X. 1983, 19,
N 3

$HCOH (\Delta H)$

на существование еще одного пути образования II из фотовозбужденного циклич. димера I+I с синхронным переносом двух протонов. Для объяснения дальнейших превращений II автор привлекает представление об образовании димеров II+I и II+II. Теплота образования димеров, рассчитанная в базисе ОСТ-ЗГФ, составляет 1 ккал/моль для I+I, 5 ккал/моль для I+II и 20 ккал/моль для II+II. Из димеров I+II и II+II могут образовываться гликольальдегид с АБ 6 ккал/моль, метанол+СО с АБ 10—14 ккал/моль и метиловый эфир муравьиной к-ты с АБ 35 ккал/моль. На примере транс-динида рассмотрены различные пути 1,2-сдвига протона: внутримолек. и бимолек. с синхронным переносом двух протонов в циклич. димере. Показано, что бимолек. перенос требует преодоления существенно более низкого АБ.

К. Я. Бурштейн

H_2CO

формальдегид

C_p/C_v

От. 15639

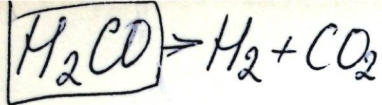
1982

5 Б826. Вращательная релаксация формальдегида: измерение γ и влияние температуры. Relaxation rotationnelle du formaldéhyde: mesure de γ , effet de la température. Chardon Jean-Claude, Labrune Jean-Claude. «C. r. Acad. sci.», 1982, sér. 2, 295, № 2, 157—160 (фр.; рез. англ.)

Исследовано расширение газ. формальдегида (I) в вакуум при различных исходных и конечных давл. и т-рах источника. По зависимости приведенной средн. скорости расширения от конечного давл. газа при 235 К вычислено отношение изобарной теплоемкости к изохорной $\gamma = C_p/C_v = 1,40$. Расчет значения γ по соотношению т-рных вкладов вращательного и трансляц. движения при различных исходных давл. дал $\gamma = 1,39$. Отличие эксперим. значений γ от теор. $\gamma = 1,33$ (для трех степеней свободы вращения молекулы I) объяснено несогласованностью трансляц. механизма переноса I с временем релаксации молек. вращательных мод I. Определены поперечные сечения вращательно-трансляц. переноса энергии σ_p при т-рах источника 235, 300 и 410 К, равные 23, 21 и 19 Å².

П. М. Чукуров

X. 1983, 19, N5



1982

Cimiraglia R., et al.

Chem. Phys. Lett.,
1982, 85, N3, 262-265.

$\Delta H;$

●
(see $H_2CO \Rightarrow H_2 + CO_2; I$)

CH_2O^+

1982

Fraser-Monteiro Maria L.,
et al.

A.P.,

ΔM_f

J. Phys. Chem., 1982,
86, N5, 739-747.

(see $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^+ \text{I}^-$)

D₂CO

1982

Требов А. А., Павлюченко

А. И. и др.

Иммер,
структ.

Оптика и спектроскопия, 1982, 53, N 5,
812 - 816.

(см. CO₂; III)

H₂CO

1982

Требов Л.А., Павсеножен-
ко А.И. и др.

геометр., Оптика и спектро-
структ., ескени, 1982, 53, N5,
812-816.

(сст. CO₂; III)

CH₂O

1982

форманге-
уг

96:150090a Relative thermochemical stabilities of hydroxymethylene and formaldehyde by ion cyclotron double resonance spectroscopy. Pau. Chin Fong; Hehre, Warren J. (Dep. Chem., Univ. California, Irvine, CA 92717 USA). *J. Phys. Chem.* 1982, 86(8), 1252-3 (Eng).. The heat of formation of hydroxymethylene [19710-56-6] was detd. by ion cyclotron double resonance spectrometry to be 54.2 kcal/mol above that of formaldehyde. This agrees with the results of recent quantum chem. calens., which suggest a difference of 47-54 kcal/mol.

$\Delta_f H;$

K_c

e. A. 1982, 96, ~18

(cu D₂COH⁺, I)



1982



97: 188522b Geometry dependence of the proton affinities in the electronic ground, excited triplet and ionized doublet states of H_2CO and H_2COH^+ . Strausz, Otto P.; Kapuy, Ede; Kozmutza, Cornelia; Robb, Michael A.; Csizmadia, Imre G. (Dep. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, AB Can. T6G 2G2). *THEOCHEM* 1982, 6(3-4), 235-45 (Eng). The ionization potential of the closed shell H_2CO , H_2COH^+ , $H_2COH_2^{2+}$ as well as the proton affinity of H_2CO and H_2COH^+ were studied at a variable CO bond length in the ground singlet and some of the low lying excited triplet and ionized doublet states.

(y).



C.A. 1982, 97, N22

$[HCOH]^+$

1983

Burgers Peter C.,
Mommers A. A., et al.

ΔH_f° ; J. Amer. Chem. Soc.,
1983, 105, N19, 5976-

● - 5979

(see $[COH]^+$; I)

H_2CO

1983

Dupuis M., Lester W. A.,
et al.

J. Chem. Phys., 1983,
79, N12, 6167-6173.

4 H;

(corr. H_2CO ; III)

$H_2CO(aq)$ [Om. 17292]

1983

$K_p c H^+$

Guthrie J.P.,
Accounts Chem. Res.,
1983, 16, N 4, 122-129.

H_2CO^+

Om. 20278 1

1984

Barbier C., Galloy C.,
et al.,

$\tilde{A}^2B_1$,
ab initio
pacem

J. Chem. Phys., 1984, 81(7),
2975-2980.

$(\text{HO})\text{CH}^{2+}$

1984

13 Б1141. Стабильность и фрагментация дикатионов формальдегида и гидроксиметилена. *Stabilité et fragmentation des dications formaldehyde et hydroxymethylene. Stahl D., Maquin F. «Spectroscopy», 1984, 3, № 2—3, 184—189 (фр.; рез. англ.)*

Взаимодействием ионов $(\text{HO})\text{CH}^+$ (из MeOH) с O_2 получены ионы $(\text{HO})\text{CH}^{2+}$. Диссоциация этих ионов при активирующих столкновениях проходит с образованием HCO^+ и H^+ . На основе массы пика, отвечающего этому процессу, найдено ΔH_f° 2683 кДж·моль⁻¹. Выделяемая в результате этого процесса кинетич. энергия (4,08 эВ) отвечает расстоянию между зарядами 4 А. Методом ССП МО получена энергетич. диаграмма возможных направлений данной р-ции, наиболее предпочтительной из к-рых является элиминирование Н-атома гидроксигруппы. Д. В. Загоревский.

ΔH_f° ,

х. 1986, 19, ~ 13

№ 10

1984

15 B1010. Распространение статистического выражения для энергии на многодетерминантные волновые функции. On the extension of the statistical energy expression to multi-determinantal wave functions. Ziegler Tom. «Local Density Approximat. Quantum Chem. and Solid State Phys. Proc. Symp., Copenhagen, 10—12 June, 1984». New York; London, 1984, 273—285 (англ.)

Обсуждена возможность использования статистич. $X\alpha$ приближения для вычисления энергии состояний многоэлектронных систем, описываемых многодетерминантными ф-циями. Отмечено, что обменно-корреляционная энергия $X\alpha$ -метода в первоначальном определении Слейтера (т. е. с помощью функции фермиевской дырки), содержит лишь вклад обменного взаимодействия, обусловленного антисимметрией волновой ф-ции (например, слейтеровского детерминанта). Рассмотрен подход, при котором в случае, когда энергия системы разбивается на сумму вкладов детерминантов, вклад обменной

расчет Σ



X. 1985, 19, N 15

энергии отдельного детерминанта аппроксимируется $X\alpha$ -функционалом плотности. Рассчитанные в этом приближении энергии синглет-триплетного расщепления H_2CO , C_2H_2 , C_4H_6 , CO , N_2 удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Приведена формула для статистич. аппроксимации энергии системы, в многоконфигурац. волновой ф-ции которой учтены лишь двухкратные возбуждения с одной и той же орбитали базисного детерминанта. Для H_2 эта ф-ла приводит к правильному диссоциац. пределу. О. Гриценко

H_2CO

1985

12 Л235. Индуцированное вращением смешивание колебательных уровней в формальдегиде в состоянии X^1A_1 . Непренебрежимое динамическое следствие вращения. Rotation-induced vibrational mixing in X^1A_1 formaldehyde: Non-negligible dynamical consequences of rotation. Dai H. L., Korpa C. L., Kinsey J. L., Field R. W. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 4, 1688—1701 (англ.)

Методом накачки стимулированного испускания изучена структура индивидуальных колебательно-вращательных состояний формальдегида в основном электронном состоянии X^1A_1 в интервале колебательных энергий от 7400 до 8600 cm^{-1} . С помощью двух лазеров на красителях с шириной линии генерации $\sim 0,05 cm^{-1}$

структура
индивидуальных
колеб. - вращ.
состояний.

ср. 1985, 18, № 12

последовательно производилось возбуждение молекулы на длине волны $\lambda = 354$ нм и перевод ее за счет вынужденного испускания на высоковозбужденные колебательные уровни основного электронного состояния, их набор определялся франк-кондоновским фактором. Отмечена высокая плотность состояний при возбуждении вращения молекулы, что связано с перемешиванием состояний за счет кориолисовых взаимодействий. Расчет, выполненный в гармонич. приближении, качественно объясняет эксперим. результаты. Количеств. расхождения связаны с учетом ангармоничности. Сделан вывод о существенной роли вращательного движения в формировании квазиконтинуума и ИК-многофотонной диссоциации. Библ. 50. М. В. Т.

H₂CO

Am. 22 128

1985

неприменя-
ются. По-
этому не
используются.

Saito K., Kakeimo-
to T., et al.,

J. Phys. Chem.,
1985, 89, N/4, 3109 -
3113. ●



1987

/ 108: 63526v Heat of formation and bond energies of methoxy cation (H_3CO^+) and H_3COOH^+ ions. Ferguson, E. E.; Roncin, J.; Bonazzola, L. (Cent. Orsay, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1987, 79(2), 215-20 (Eng). The heat of formation of the triplet ground-state H_3CO^+ methoxy cation was detd. to be 245 ± 6 kcal/mol from a detn. of $\Delta H_f(\text{H}_3\text{COOH}^+) = 204$ kcal/mol and an est. of the bond energy $D(\text{H}_3\text{CO}^+-\text{OH}) = 50$ kcal/mol. The resulting bond energy $D(\text{H}-\text{H}_2\text{CO}^+)$ is 31 kcal/mol. This is in good agreement with the exptl. value $\Delta H_f(\text{H}_3\text{CO}^+) = 247 \pm 5$ kcal/mol of Burgers and Holms (1984) and somewhat lower than the theor. value, 260 kcal/mol of W. J. Bouma et al. (1982).

 $(\Delta_f H)$ c.A. 1988, 108, N 8

H₂ CO

1987

Knyazev D. A., Myasoe-
dov N. F. et al.

Ср,
механог.
сб-ба

Теор. Осн. Хим. Текх-
нол. 1987, 21 (4), 472-9.

(cur. FNNF; I)

$\text{НСОН}^{\bullet+}$

1989

8 БЗ037. Теплота образования катиона-радикала гидроксометилена. Значение обратимой энергии активации. Heat of formation for the hydroxymethylene radical cation. The importance of reverse activation energy / Ma N. L., Smith B. J., Collins M. A., Pople J. A., Radom L. // J. Phys. Chem.— 1989.— 93, № 23.— С. 7759—7760.— Англ.

Энтальпия образования радикала $\text{НСОН}^{\bullet+}$ (I) вычислена по разности энергий активации $\Delta_f H^\circ$ (I) = $\Delta_f H^\circ$ (CH_3OH) + AE (I) — E_a^r — E^s , где AE — энергия появления I, E_a^r — энергия активации обратной р-ции, E^s — кинетич. сдвиг в предположении, что квантово-механич. туннелирование близко к нулю. Рекомендованы $\Delta_f H^\circ$ к (I) = 971 кДж/моль и $\Delta_f H_{298}$ к (I) = 968 кДж/моль. Л. Резницкий

ВНф

х. 1990, № 8

CHOH

1989

111: 250275u Heat of formation for the hydroxymethylene radical cation: the importance of reverse activation energy. Ma, Ngai Ling; Smith, Brian J.; Collins, Michael A.; Pople, John A.; Radwan, Leo (Res. Sch. Chem., Aust. Natl. Univ., Canberra, 2601 Australia). *J. Phys. Chem.* 1989, 93(23), 7759-60 (Eng).

The importance of taking into account reverse activation energy and isotope effects in calcg. heats of formation from appearance energy measurements is demonstrated in the particular case of $\text{HCOH}^{+\bullet}$ produced from CH_3OH . New heats of formation for $\text{HCOH}^{+\bullet}$ of 971 kJ/mol (ΔH_f°) and 968 kJ/mol (ΔH_f°) are obtained on this basis. The discrepancy between theor. and exptl. ests. of the energy difference between $\text{HCOH}^{+\bullet}$ and $\text{H}_2\text{CO}^{+\bullet}$ is resolved.

(ΔH_f)

C.A. 1989, 111, N24

H₂ CO

1989

(ν_i)

' 111: 104762b Frequency and intensity analysis of the ν_3 , ν_4 , and ν_6 bands of formaldehyde. Reuter, D. C.; Nadler, S.; Daunt, S. J.; Johns, J. W. C. (Lab. Extraterr. Phys., NASA, Greenbelt, MD 20771 USA). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(2), 646-54 (Eng). The IR spectra of the ν_3 , ν_4 , and ν_6 bands of formaldehyde in the region from 890 cm⁻¹ to 1580 cm⁻¹ were obtained at high resoln. using tunable diode laser and Fourier transform IR spectroscopy. The transition frequencies were analyzed using a Hamiltonian including terms through sextic in centrifugal distortion and including 5 interstate vibration-rotation coupling terms. Excited state pure rotational transitions are also included in the data, and their frequencies are reproduced well. Individual measured line intensities were used to detn. dipole derivs. and band strengths using the fully coupled, asym. top eigenvectors.

C.A. 1989, 111, N12

CH₂O

1989

111: 141792g Thermophysical properties of the urea-formaldehyde system measured under near-industrial-process conditions. Starzynska, K.; Wyrzykowska-Stankiewicz, D.; Randzio, S. L. (Res. Inst. Ind. Chem., 01-793 Warsaw, Pol.). *Thermochim. Acta* 1989, 146, 271-8 (Eng). The results of calorimetric measurements of the overall heat effects, sp. heats, adiabatic temp. courses and thermokinetic data for the urea-formaldehyde reactions are presented. The measurements were performed under near-industrial-process conditions with respect to temp., reactant ratio and pH of the reaction medium. In the mildly alk. pH region, the measurements were performed in two steps showing the concn. dependence of the enthalpy changes. The resulting reaction mixts. had almost identical sp. heats regardless of the initial amt. of urea added. The sp. heats of concd. formaldehyde solns. detd. at 324 K proved to be quite close (~5%) to the ideal mixt. ests.

(Cp)

C.A. 1989, 111, N16

НСНО (ад)

1992

11 Б3178. Теплоты разбавления в водных и метанольных растворах формальдегида. Heat of dilution in aqueous and methanolic formaldehyde solutions / Hasse Hans, Maurer Gerd // Ber. Bunsenges. phys. Chem.— 1992.— 96, № 1.— С. 83—96.— Англ.

В интервале т-р 298—363 К измерены и табулированы теплоты разбавления (300 эксперим. точек) бинарных, тройных и четверной смесей, содержащих формальдегид (I), воду, метанол и триоксан. Измерения выполнены в проточном калориметре, для к-рого разработаны новые ячейки смешения. Теплоты разбавления в смесях, содержащих I, обусловлены физ. и хим. эффектами, т. к. I взаимодействует с водой и метанолом. Наблюдаемые тепловые эффекты, как правило, малы (меньше 250 Дж/моль) и для большинства тех. целей ими можно пренебречь. Разработана физ.-хим. модель для многокомпонентных смесей I, к-рая применена для корреляции эксперим. данных. Физ. эффекты рассмотрены в рамках метода групповых вкладов UNIFAC, а энтальпии р-ций использованы для описания хим. вкла-

Х. 1992, № 11

дов. Модель хорошо описывает большинство эксперим. данных для бинарных смесей. Экстраполяция на многокомпонентные системы с использованием только бинарных данных дает лишь качественное согласие с экспериментом.

И. Е. Кузинец



АСНО

1992

2 Б3100. Изменение энтальпии при испарении водных и метанольных растворов формальдегида. Enthalpy change on vaporization of aqueous and methanolic formaldehyde solutions /Liu Y.-Q., Hasse H., Maurer G. //AIChE Journal. —1992 .—38 ,№ 11 .—С. 1693—1702 .—Англ.

В интервалах t -р 323—363 и 312—347 К в специально сконструированном проточном калориметре с тонкослойным испарителем измерены изменения энтальпии при испарении ($\Delta_v H$) соотв. водн. (конц-ии до $\sim 0,3$ М) и метанольных р-ров формальдегида (I) конц-ии до 0,6 М. Эксперим. данные сопоставлены с соотв-щими значениями $\Delta_v H$,

(ΔH)

X.1994, N 2

предсказанными в рамках ранее разработанной физ.-хим. модели для равновесия пар — жидкость в многокомпонентных смесях, содержащих I. Установлено, что расхождение между предсказанными и измеренными значениями Δ , H для обеих систем не превышает нескольких процентов. Для улучшения согласия с экспериментом модельные параметры, первоначально оцененные из некалориметрич. измерений, были подогнаны к калориметрич. данным. Это позволило уменьшить расхождение между теорией и экспериментом до ± 1 и $\pm 2\%$ соотв. для водн. и метанольных р-ров I.

И. Е. Кузинец

H₂CO

1998

Keck, James C.,

g. Phys. Chem. A1998,

102 (44), 8607-13

mermer.
cb-fa,
mesf,
pacet

(cu. HCO ● ; I)