

На правах рукописи



Емельянова Ксения Александровна

СТАННАТ БАРИЯ И АНТИМОНАТЫ СВИНЦА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ:
СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Лопатин Сергей Игоревич

Официальные оппоненты: **Алиханян Андрей Сосович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», заведующий лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений

Чилингаров Норберт Суменович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры физической химии

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится 17 декабря 2020 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.230.12 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <http://technolog.edu.ru/university/dissowet/autoreferats/file/7775-...html>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, тел. (812)494-93-75, факс: (812) 712-77-91, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета
ОБЩАЯ

Кескинов Виктор Анатольевич
ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности: материалы на основе оксидных систем, такие как, например, керамика, стекла, эмали, цементы и огнеупоры, широко используют в машиностроении, электротехнике и электронике. Из керамических материалов изготавливают турбинные двигатели и тигли для плавки металлов. Активное вовлечение оксидных материалов в производственные процессы, протекающие при высоких температурах, обуславливает необходимость систематического изучения и выявления закономерностей в процессах парообразования различных оксидных систем.

Метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) является уникальным методом, который позволяет определять качественный и количественный состав пара при температурах до 3000 К. Тщательное изучение масс-спектров пара над различными оксидными системами показало, что зачастую в паре присутствуют сложные газообразные ассоциаты различных типов, одним из которых являются соли кислородсодержащих кислот.

В 2001 г был впервые предложен критерий термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот, который основан на разнице кислотно-основных свойств оксидов, образующих соль. Это послужило толчком направленного синтеза и изучения строения и термодинамических свойств этих ассоциатов.

К настоящему моменту предсказана возможность существования целого ряда солей кислородсодержащих кислот. Стоит потребностью восполнить имеющиеся пробелы в справочных данных. Для синтеза новых солей кислородсодержащих кислот необходимо подобрать составы исходных твердых оксидных систем и условия испарения, такие как тип и материал эффузионной камеры Кнудсена и температурный режим.

Цели и задачи работы: целью работы является синтез и термодинамическое описание газообразных солей кислородсодержащих кислот, которые могут образовываться при высокотемпературном взаимодействии оксидов в системах $\text{SnO} - \text{BaO}$ и $\text{PbO} - \text{Sb}_m\text{O}_n$.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Создание необходимых условий сосуществования в паре оксидов $\text{SnO} - \text{BaO}$ и $\text{PbO} - \text{Sb}_m\text{O}_n$;

- 2) Изучение состава пара над системами $\text{SnO} - \text{BaO}$ и $\text{PbO} - \text{Sb}_m\text{O}_n$;
- 3) В случае установления присутствия продуктов взаимодействия оксидов в газовой фазе, измерение парциальных давлений молекулярных форм пара и получение констант равновесия и энтальпий газофазных реакций с участием взаимодействующих оксидов и образующихся при этом ассоциатов;
- 4) Проведение квантово-химических исследований структур и получение молекулярных параметров впервые обнаруженных газообразных ассоциатов, необходимых для пересчета энтальпий изученных реакций к температурам 0 К или 298 К;
- 5) Экспериментальное и квантово-химическое определение величин стандартных энтальпий образования и атомизации впервые полученных газообразных ассоциатов;
- 6) Проведение проверки достоверности определенных в процессе работы термодинамических величин и, в случае получения положительного результата, дополнение известных изокатионных рядов бария и свинца новыми данными.
- 7) Корректировка имеющихся в литературе термохимических величин, которые по тем или иным причинам являются недостоверными.

Научная новизна работы: впервые синтезирована газообразная соль, в которой SnO является анион-образующим оксидом – станнат бария, BaSnO_2 . Природа соли подтверждена квантово-химическими методами: величина порядка связи $\text{Sn} - \text{O}$ значительно больше, чем $\text{Ba} - \text{O}$.

В системе $\text{PbO} - \text{SbO}$ впервые синтезирована газообразная соль PbSbO_2 .

Для вновь полученных газообразных солей квантово-химическими методами рассчитаны их молекулярные параметры и частоты нормальных колебаний и определены их термодинамические свойства (стандартные энтальпии образования и атомизации, разницы теплосодержаний, приведенные энергии Гиббса, теплоемкости).

Теоретическая и практическая значимость: с практической точки зрения, полученные результаты позволяют дополнить или уточнить имеющиеся справочные данные. Помимо газообразных BaSnO_2 и PbSbO_2 , термодинамические данные для

которых получены впервые, проверена надежность доступных справочных величин по энтальпиям образования газообразных Ba_2O_2 и PbSb_2O_4 . На основании закономерностей изменения стандартных энтальпий атомизации в изокатионном ряду газообразных солей свинца оценены стандартные энтальпии образования и атомизации еще не изученных газообразных ассоциатов PbAsO_2 и Sb_2O_3 . Высказано предположение о существовании газообразных солей CaSnO_2 , SrSnO_2 , BaSbO_2 и оценены их стандартные энтальпии образования и атомизации.

Одним из важнейших теоретических результатов проделанной работы является установление амфотерной природы газообразного SnO , доказанной впервые. Кроме того, проверена работоспособность предложенного критерия термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот и уточнены коэффициенты уравнений линейных зависимостей энтальпий атомизации солей от энтальпий атомизации анион-образующих оксидов, полученных для изокатионных рядов бария и свинца.

Методология и методы исследования: экспериментальная часть работы выполнена методом ВТМС на масс-спектрометре МС-1301. Квантово-химические расчеты проводились двумя параллельными методами: DFT (функционалы M06, PBE0, TPSSh; базисы x2c-TZVPall или def2-QZVPPD) в программном пакете GAMESS-US и MP2 или его модификации MP2-SCS в программном пакете ORCA.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Результаты экспериментального исследования процессов парообразования систем $\text{SnO} - \text{BaO}$ и $\text{PbO} - \text{Sb}_m\text{O}_n$, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии;
- 2) Определенные термодинамические свойства полученных газообразных ассоциатов;
- 3) Результаты квантово-химических расчетов методами DFT и MP2 молекулярных параметров, частот нормальных колебаний и полных энергий впервые полученных газообразных ассоциатов с целью установления наиболее термодинамически устойчивых структур и вычисления термодинамических функций этих ассоциатов.

Степень достоверности и апробация результатов: степень достоверности полученных результатов определяется их комплексным анализом и использованием разнообразных и взаимодополняющих методик исследования. Так, энтальпии изученных реакций, полученные экспериментально, сопоставлены с соответствующими величинами, полученными квантово-химически. В свою очередь, квантово-химические расчеты проводились параллельно двумя различными методами.

Непосредственно по теме диссертации опубликовано 2 статьи в международных научных журналах уровня Q2 и Q3 (по данным Scimago Journal & Country Rank)¹ [1 – 2]. Основные результаты исследований были представлены автором лично на следующих конференциях: XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (ISC Young – 2018) [3], XVII Молодежная конференция ИХС РАН (2019) [4], Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» [5].

Кроме того, соискатель является соавтором 12 статей в международных научных журналах, из которых 4 представляют собой журналы уровня Q1, и 1 главы в монографии, выполненных с его участием за время работы в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии СПбГУ.

¹ Scimago Journal & Country Rank, <https://www.scimagojr.com/>

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обозначены актуальность, практическая и теоретическая значимость работы, объяснен выбор методов исследования, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы и состоит из трех разделов. Первый раздел содержит обзор теоретических представлений о газообразных солях кислородсодержащих кислот. Соль кислородсодержащей кислоты принято представлять как продукт взаимодействия двух оксидов (катион-образующего и анион-образующего), различающихся по своим кислотно-основным свойствам. Количественный критерий термической устойчивости таких солей устанавливает связь между стабильностью соли и величиной отношения средних орбитальных электроотрицательностей ($\bar{\chi}$) катион-образующего и анион-образующего оксидов, $\bar{\chi}(\text{кат.})/\bar{\chi}(\text{ан.})$, где $\bar{\chi}$ определяют по шкале Малликена. Предложенный критерий в совокупности с ранее полученными экспериментальными результатами позволяет предсказывать вероятность существования газообразной соли и оценить ее относительное содержание в паре. Изложена концепция закономерности изменения энтальпий атомизации соли кислородсодержащей кислоты в зависимости от изменения энтальпий атомизации ее анион-образующего оксида, описываемая уравнением (1).

$$\Delta_{\text{ат}}H^{\circ}(\text{M}_m\text{XO}_n, \text{газ}, 298.15 \text{ K}) = k\Delta_{\text{ат}}H^{\circ}(\text{XO}_{n-1}, \text{газ}, 298.15 \text{ K}) + b \quad (1)$$

Определение коэффициентов k и b уравнения (1) позволяет с высокой степенью достоверности оценивать величины стандартных энтальпий образования и атомизации еще не изученных солей.

Второй раздел посвящен обзорам процессов парообразования оксидов элементов 14 группы ПС и описанию известных к настоящему времени газообразных солей кислородсодержащих кислот, образованных оксидами элементов 14 группы ПС. Установлена закономерность между местоположением оксида в периодической

таблице и его кислотно-основными свойствами и, как следствие, ролью, которую он может выполнять при синтезе газообразных солей кислородсодержащих кислот.

В третьем разделе освещена проблема получения молекулярных параметров и частот нормальных колебаний газообразных солей экспериментальными и расчетными методами. Приведен краткий обзор результатов квантово-химических расчетов, полученных методами DFT и MP2, для известных газообразных солей кислородсодержащих кислот. Анализ поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы позволяет устанавливать структуру, обладающую наименьшей энергией. Рассмотрены структуры известных газообразных солей кислородсодержащих кислот, содержащих элементы 14 группы ПС. Отмечено, что соли кислородсодержащих кислот относятся к группе нежестких соединений, характеризующихся, как правило, циклической структурой с бидентатным связыванием катион-образующего атома с двумя атомами кислорода.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть и состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен использованному оборудованию. Экспериментальная часть работы выполнена методом ВТМС на масс-спектрометре MS-1301, где в качестве метода ионизации используется электронный удар. Измерения проводили при величине ионизирующего напряжения 25 В. Ввиду специфики парообразования изученных систем, связанных с восстановлением оксидов и взаимодействием стандартов давления с материалом камеры, испарение осуществлялось из вдвоенных однотемпературных эффузионных камер Кнудсена, один из отсеков которых был выполнен из платины, а второй – из молибдена. В отсек из платины загружали образец, в отсек из молибдена – стандарт давления. Камеры нагревали электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К.

Второй раздел описывает методику эксперимента. Для расшифровки масс-спектра (определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра) методом исчезающего ионного тока измеряли энергии появления (ЭП) ионов, присутствующих в масс-спектре, и сравнивали полученные величины с энергиями ионизации (ЭИ) соответствующих молекул. Парциальные давления молекулярных форм пара определяли методом сравнения ионных токов, в качестве стандарта давления использовали золото или серебро, рекомендованные ИЮПАК. Энтальпии изученных газофазных реакций определяли по II и III законам. Величины разниц

теплосодержаний и приведенных энергий Гиббса участников реакций, необходимые для вычислений по III закону и пересчета данных от температуры опыта к температурам 0 К или 298.15 К, в случае индивидуальных оксидов брали из справочных данных, в случае Ba₂O₂, BaSnO₂, Sn₂O₂, PbSbO₂ и PbSb₂O₄ определяли методом статистической термодинамики в рамках приближения «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» на основании квантово-химических данных по молекулярным параметрам и частотам нормальных колебаний газообразных ассоциатов. Для надежности, квантово-химические расчеты проводили параллельно двумя методами, DFT (функционалы M06, PBE0, TPSSh) в программном пакете GAMESS-US и MP2 или MP2 в программном пакете ORCA. При выполнении расчетов методом DFT для атомов Ba, Sn и O был выбран полноэлектронный базис x2c-TZVPall, для атомов Pb и Sb использовали базис def2-QZVPPD, включающий эффективные потенциалы остова.

В третьем разделе приведены полученные **экспериментальные результаты**.

1) система BaO – SnO: в связи с большим различием в летучестях оксидов BaO и SnO было обнаружено, что наибольшее относительное содержание соли в паре достигается при испарении системы состава 75 мол. % BaO – 25 мол. % SnO₂. Начиная с температуры порядка 1750 К, в паре над системой фиксировались пики ионов Ba⁺, BaO⁺, Ba₂O₂⁺, SnO⁺ и BaSnO₂⁺. На основании измеренных величин ЭП ионов, зависимостей интенсивностей ионных токов от температуры и времени испарения, а также анализа литературы был сделан вывод, что пар над изучаемой системой состоит из Ba, BaO, SnO, Ba₂O₂, BaSnO₂ и кислорода.

Измерение парциальных давлений молекулярных форм пара позволило определить величины констант равновесия газофазных реакций (2 – 4).



Значения энтальпии реакций (2 – 4), полученные по II и III законам, хорошо согласуются между собой, что позволило получить средневзвешенные величины, которые при температуре 0 К составляют **-350 ± 23**, **-324 ± 23** и **-175 ± 17 кДж** соответственно. Необходимые для определения энтальпий реакций термодинамические функции для SnO и BaO были взяты из справочников, а для Ba₂O₂ и BaSnO₂ были получены на основании квантово-химических расчетов.

Минимальными по энергии оказались циклические структуры симметрии D_{2h} для Ba_2O_2 и C_{2v} для $BaSnO_2$, представленные на Рисунке 1.

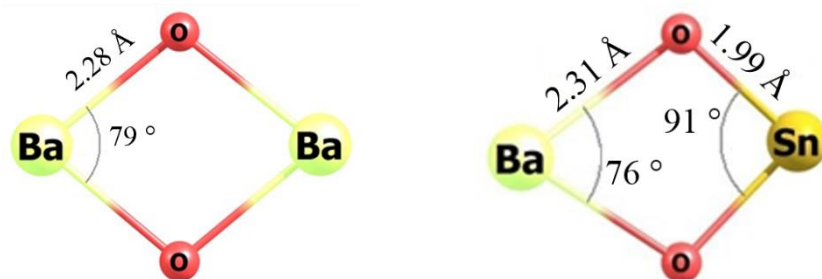


Рисунок 1 – Оптимальные по энергии равновесные структуры Ba_2O_2 (D_{2h}) и $BaSnO_2$ (C_{2v}), полученные методом MP2

Энтальпии реакций (2 – 4) были получены не только экспериментально, но и рассчитаны различными методами квантовой химии.

Полученные значения энтальпий газофазных реакций (2 – 4) в совокупности со справочными величинами энтальпий образования газообразных BaO и SnO позволили вычислить значения стандартных энтальпий образования и атомизации газообразных Ba_2O_2 и $BaSnO_2$. Значения энтальпии образования и атомизации $BaSnO_2$, полученные по реакциям (2) и (4), совпали в пределах погрешности, что позволило провести их усреднение. Полученные величины стандартных энтальпий образования и атомизации $BaSnO_2$ (газ) равны -452 ± 23 и 1431 ± 23 кДж/моль при температуре 298.15 К. Стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного Ba_2O_2 при температуре 298.15 К составляют -580 ± 23 и 1436 ± 23 кДж/моль соответственно.

Интенсивность ионного тока $Sn_2O_2^+$ в ходе эксперимента быстро снижалась. Тем не менее, на основании одного набора экспериментальных данных удалось оценить энтальпию реакции (5) по III закону, которая составила -197 кДж при температуре 0 К:



Величина стандартной энтальпии образования газообразного $BaSnO_2$, оцененная на основании реакции (5), составила -465 кДж/моль, что в пределах погрешности совпадает с соответствующей величиной, полученной на основании реакций (2) и (4).

2) система $PbO - Sb_mO_n$: было установлено, что при испарении системы состава 80 мол. % PbO – 20 мол. % Sb_2O_3 удается создать условия сосуществования в паровой

фазе газообразных PbO и SbO или Sb₄O₆ в количествах, достаточных для синтеза газообразных антимонатов свинца. Анализ масс-спектров пара, результаты измерения энергий появления ионов и их сопоставления с энергиями ионизации соответствующих молекул, температурных зависимостей интенсивностей ионных токов и литературных данных позволили утверждать, что состав паровой фазы в значительной степени зависит от температуры. В температурном интервале 1400 – 1425 К в паре присутствовали молекулы PbO, Sb₄O₆, PbSb₂O₄, атомарный свинец и кислород. При повышении температуры до 1480 – 1670 К пар состоял из смеси Pb, PbO, SbO, PbSbO₂ и кислорода.

Определение энтальпий газофазных реакций (6, 7) удалось провести только по III закону, полученные величины при температуре 298.15 К составили -349.6 ± 7.0 и -148.4 ± 3.7 кДж соответственно.



Необходимые для расчетов по III закону термодинамические функции газообразных PbO, SbO, Sb₄O₆ взяли из справочных данных, а для газообразных антимонатов свинца рассчитали методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» на основании молекулярных параметров и частот нормальных колебаний, полученных методами квантовой химии. Минимальные по энергии структуры солей приведены на Рисунке 2.

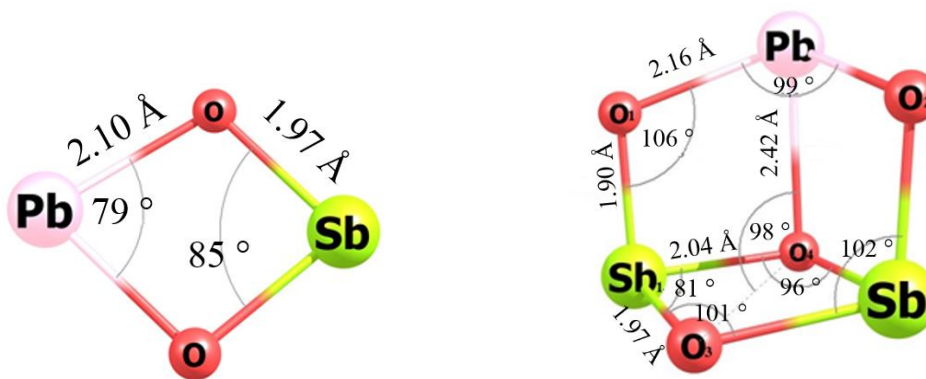


Рисунок 2 – Оптимальные равновесные структуры PbSbO₂ (C_{2v}) и PbSb₂O₄ (C_s), полученные методом MP2

Энтальпии реакций (6, 7) также вычислили различными квантово-химическими методами.

В результате, путем комбинирования полученных энтальпий реакций (6, 7) и справочных величин стандартных энтальпий образования газообразных PbO и SbO

или Sb_4O_6 , нам удалось вычислить стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных PbSbO_2 и PbSb_2O_4 , которые при температуре 298.15 К составили соответственно -383 ± 7 и 1341 ± 7 кДж/моль для PbSbO_2 и -686 ± 4 и 2407 ± 4 кДж/моль для PbSb_2O_4 .

Третья глава относится к обсуждению полученных результатов. В этой главе продемонстрирована достоверность полученных экспериментальных данных и подтверждена работоспособность существующих в данной области теоретических подходов, в частности, критерия термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот, и возможность оценивать величины не изученных до сих пор газообразных солей с помощью уравнения (1).

1) Обсуждена проблема влияния способа расчета сечений ионизации молекул, необходимых для определения парциальных давлений участников газофазных реакций методом сравнения ионных токов, на результирующую величину энтальпии реакции. Показано, что определение сечений ионизации многоатомных молекул как методом аддитивности с рекомендованными в литературе поправками, так и с использованием экспериментально полученных величин не вносит существенного вклада в значения энтальпий изученных газофазных реакций.

2) Рассмотрено влияние на величину энтальпии реакции выбора квантово-химического метода расчета молекулярных параметров и частот нормальных колебаний вновь синтезированных газообразных молекул, необходимых для получения приведенных энергий Гиббса и разниц теплосодержаний. На основании того, что для всех изученных реакций энтальпии реакций, полученные на основании различных наборов термодинамических функций, совпали в пределах погрешности, был сделан вывод, что итоговая величина энтальпии реакции не зависит от того, с помощью какого квантово-химического метода были получены термодинамические функции участников реакций. Отдельно следует отметить согласованность результатов, полученных на основании квантово-химических данных, рассчитанных двумя различными методами – DFT и MP2.

3) Установлена амфотерность SnO в реакциях газофазного синтеза солей. На основании квантово-химического расчета, проведенного различными методами, было установлено, что порядок связи $\text{Sn} - \text{O}$ существенно выше порядка связи $\text{Ba} - \text{O}$. Это свидетельствует о том, что связь $\text{Ba} - \text{O}$ носит более ионный характер и подтверждает то, что BaSnO_2 является солью бария, где SnO выполняет роль анион-

образующего оксида. Рассчитанные величины порядков связей Ba – O и Sn – O приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Порядки связи в газообразной молекуле BaSnO₂, рассчитанные различными методами квантовой химии

Связь	M06	PBE0	MP2
Ba – O	0.39	0.40	0.33
Sn – O	0.71	0.70	0.69

На примере систем BaO – MoO₃, PbO – Sb₄O₆, PbO – SbO убедительно показано, что относительное содержание соли в паре зависит от разницы кислотно-основных свойств оксидов, образующих соль.

4) Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждена тем фактом, что полученные в результате проведения работы значения стандартных энтальпий атомизации BaSnO₂ и PbSbO₂ привели к уменьшению погрешностей определения коэффициентов *k* и *b*, полученных ранее для изокатионных рядов бария и свинца. Коэффициенты *k* и *b* для изокатионного ряда бария равны 1.0324 ± 0.014 и 961.6 ± 25.0 , а для изокатионного ряда свинца равны 1.014 ± 0.015 и 756.6 ± 38.4 соответственно. Полученные результаты представлены на Рисунках 3 и 4.

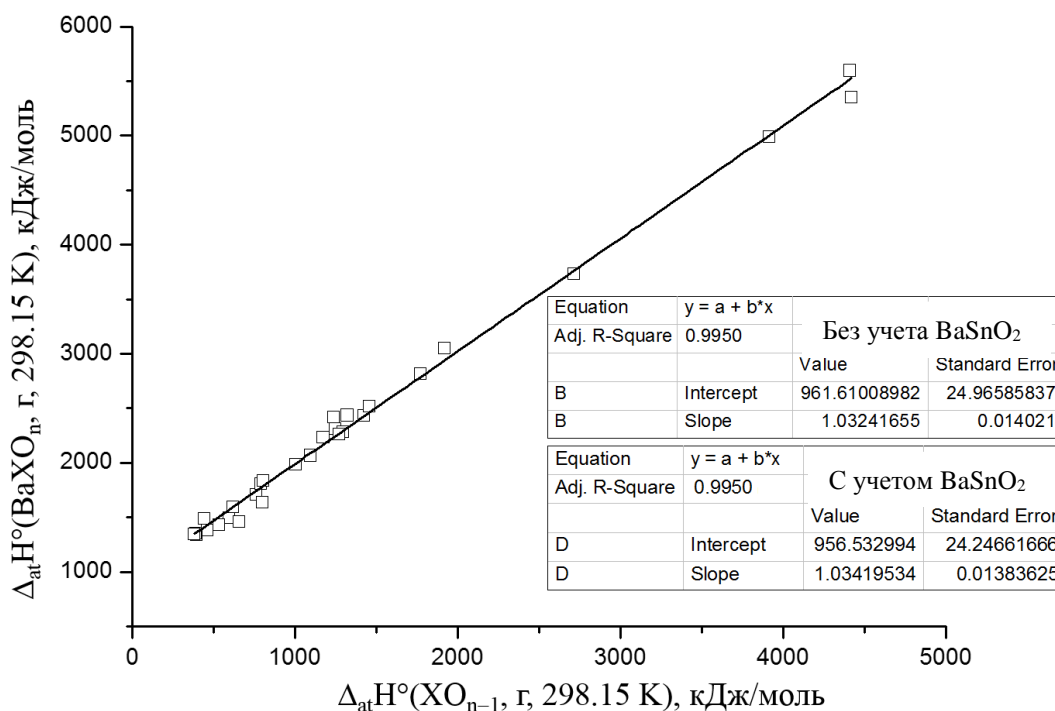


Рисунок 3 – Зависимость энтальпий атомизации газообразных солей бария от энтальпий атомизации газообразных анион-образующих оксидов. В таблицах

представлены коэффициенты линейной зависимости (1) до и после внесения полученных нами данных по определению энтальпий образования и атомизации BaSnO_2

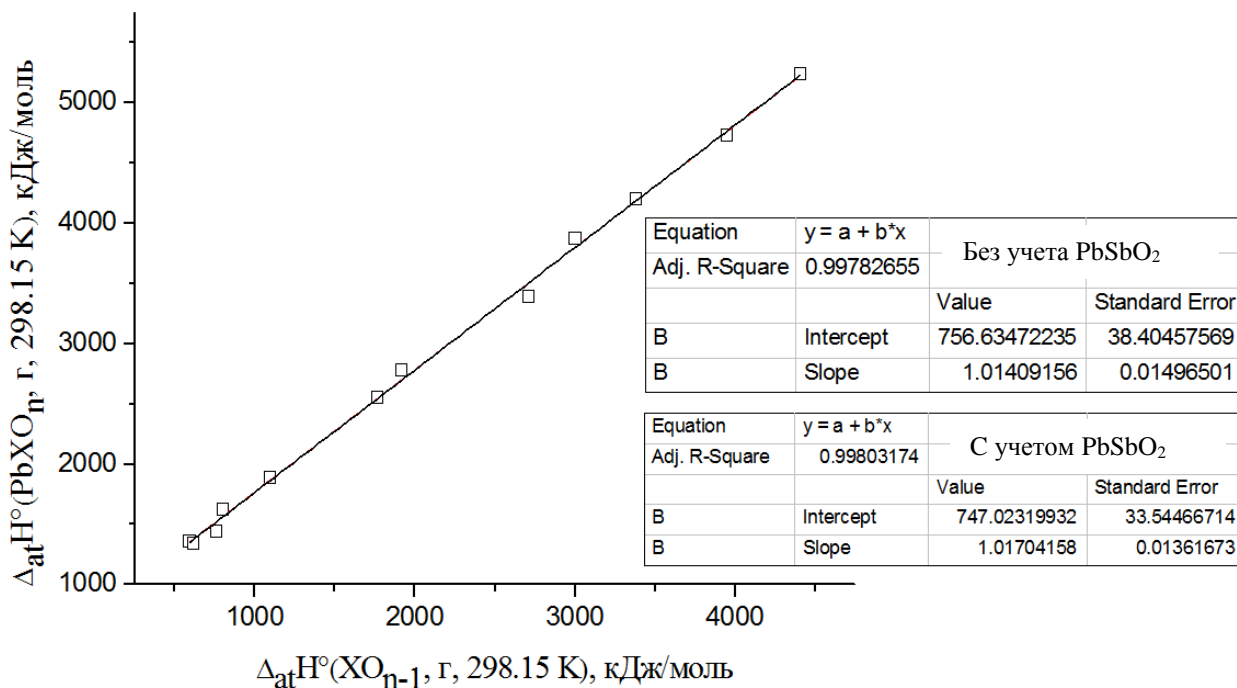


Рисунок 4 – Зависимость энтальпий атомизации газообразных солей свинца от энтальпий атомизации газообразных анион-образующих оксидов. В таблицах представлены коэффициенты линейной зависимости (1) до и после внесения полученных нами данных по определению энтальпий образования и атомизации PbSbO_2

- 5) Продемонстрировано, что энтальпии всех изученных газофазных реакций, вычисленные различными методами квантовой химии, согласуются между собой и в пределах погрешности совпадают с соответствующими значениями, полученными экспериментально.
- 6) На основании критерия термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот предсказана возможность существования газообразных CaSnO_2 , SrSnO_2 , BaSbO_2 и PbAsO_2 и оценены стандартные энтальпии атомизации и образования этих солей. Оценены стандартные энтальпии атомизации и образования газообразного Sb_2O_3 . Результаты оценки представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Стандартные энтальпии образования и атомизации некоторых еще не полученных газообразных ассоциатов, оцененные по уравнению (1)

Газообразный ассоциат	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{at} H_{298}^\circ$, кДж/моль
CaSnO ₂	456	1433
SrSnO ₂	477	1441
BaSbO ₂	657	1599
PbAsO ₂	376	1223
Sb ₂ O ₃	-351	1628

7) Проведено сравнение полученных результатов для Ba₂O₂ и PbSb₂O₄ с данными, имеющимися в литературе.

8) Уточнены имеющиеся в литературе величины энтальпий образования и атомизации газообразных BaGeO₂, BaMoO₂, PbMo₂O₇ и PbMo₃O₁₀. Необходимость уточнения этих данных обусловлена либо отсутствием у авторов на момент проведения исследования надежных данных о структурах и частотах нормальных колебаний изучаемых солей, либо использованием авторами ненадежных справочных данных для оксидов, образующих эти соли. В Таблице 3 приведены значения стандартных энтальпий образования и атомизации указанных солей, определенные на основании изокатионных рядов бария и свинца, уточненных и проверенных в настоящей работе.

Таблица 3 – Стандартные энтальпии образования и атомизации некоторых газообразных ассоциатов, известных из литературы, уточненные на основании уравнения (1)

Газообразный ассоциат	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{at} H_{298}^\circ$, кДж/моль
BaGeO ₂	593	1642
BaMoO ₂	213	1549
PbMo ₂ O ₇	1517	4775
PbMo ₃ O ₁₀	2300	6964

9) Проанализирована зависимость величин энтальпий образования газообразных солей от различия кислотно-основных свойств оксидов германия, олова и свинца, образующих однотипные соли. Показано, что абсолютная величина энтальпии

образования соли, как правило, увеличивается при переходе от солей германия к солям свинца. Указаны причины несоблюдения этой тенденции, связанные с некорректностью определения молекулярных параметров газообразных солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Впервые установлена амфотерность газообразного оксида олова SnO . Синтезирована газообразная соль кислородсодержащей кислоты, при получении которой SnO выполняет роль анион-образующего оксида.
- 2) Впервые получены и термодинамически охарактеризованы газообразные BaSnO_2 и PbSbO_2 .
- 3) В результате квантово-химического исследования для всех полученных газообразных ассоциатов рассчитаны молекулярные параметры, частоты нормальных колебаний и значения полной энергии. Методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» получены термодинамические функции BaSnO_2 , PbSbO_2 и PbSb_2O_4 . Вычислены энтальпии изученных газофазных реакций. Результаты, полученные в рамках двух различных методов, DFT и MP2, согласуются между собой.
- 4) Экспериментально получены константы равновесий и рассчитаны значения энтальпий всех исследованных газофазных реакций. Результаты, полученные на основе экспериментальных данных, в пределах погрешности согласуются с результатами, рассчитанными методами квантовой химии.
- 5) Скорректированы коэффициенты уравнений зависимости энтальпий атомизации газообразных солей от энтальпий атомизации газообразных анион-образующих оксидов, полученных ранее для изокатионных рядов бария и свинца. Предсказана термическая стабильность и оценены стандартные энтальпии образования и атомизации еще не изученных SrSnO_2 , CaSnO_2 , BaSbO_2 и PbAsO_2 . Оценены величины стандартной энтальпии образования и атомизации газообразного Sb_2O_3 .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1] Emelyanova, K.A. Thermodynamic Properties of Gaseous BaSnO₂ and Ba₂O₂ Studied by Knudsen Effusion Mass-spectrometry / K.A. Emelyanova, S.M. Shugurov, A.I. Panin, M.A. Panaeva // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2020. – Vol. 34. – P. e8716.
- [2] Емельянова, К.А. Термохимическое Исследование Газообразных Солей Кислородсодержащих Кислот: XXIII. Антимонаты Свинца / К.А. Емельянова, С.М. Шугуров, А.И. Панин, С.И. Лопатин // *ЖОХ.* – 2020. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 331–337 // Emelyanova, K.A. Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-Containing Acids: XXIII. Lead Antimonates / K.A. Emelyanova, S.M. Shugurov, A.I. Panin, S.I. Lopatin // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2020. – Vol. 90. – № 3. – P. 323-328.
- [3] Емельянова, К.А. Газообразные Кислородсодержащие Соли Элементов 14 Группы: Структуры и Термодинамические Свойства / К.А. Емельянова, С.И. Лопатин // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (ISC Young – 2018): тезисы докладов. – СПб., 2018. – С. 36.
- [4] Емельянова, К.А. Термодинамические Свойства и Структура Станната Бария в Газовой Фазе / К.А. Емельянова, С.М. Шугуров, С.И. Лопатин // XVII Молодежная конференция ИХС РАН: тезисы докладов. – СПб., 2019. – С. 50-51.
- [5] Емельянова, К.А. Станнат Бария и Антимонаты Свинца в Газовой Фазе: Структуры и Термодинамические Свойства / К.А. Емельянова, С.М. Шугуров, А.И. Панин, С.И. Лопатин // *Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»*: тезисы докладов. – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm