ФГБОУВО Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

ШУГУРОВ СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АССОЦИАТОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Специальность **02.00.01** – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Санкт-Петербург

2018

Работа выполнена в ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Алиханян Андрей Сосович,
доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН

Чилингаров Норберт Суренович,
доктор химических наук, профессор
ведущий научный сотрудник
кафедры физической химии ФГБОУВО Московский государственный университет

Кудин Лев Семенович,
доктор химических наук,
профессор кафедры физики
ФГБОУВО Ивановский государственный химико-технологический университет

Ведущая организация:

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Российская Федерация, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Защита состоится «28» июня 2018 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.41, по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199134, Санкт-Петербург, Средний проспект ВО, д.41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. А.М.Горького по адресу: 199134, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7/9.

Автореферат разослан «____»_____2018

Ученый секретарь диссертационного совета /д.х.н. Бальмаков М.Д./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность: Исследование процессов, проходящих с участием газовой фазы, в настоящее время представляет интерес, как с теоретической, так и с практической точек зрения в связи с созданием новых жаропрочных и термоустойчивых материалов. При нагревании различного рода сложных неорганических композитов возможен избирательный переход в пар различных компонентов с последующим изменением физических и химических характеристик конденсированной фазы. Для наиболее подробного описания и предсказания поведения различного рода материалов и химических систем при их нагревании необходимо в первую очередь либо достоверно знать качественный и количественный состав пара, либо уметь его предсказывать с достаточной степенью достоверности. Пополнение баз данных термодинамических величин индивидуальных веществ и многокомпонентных систем может осуществляться в результате экспериментального определения, теоретических расчетов или различных оценочных методов.

Газообразное соединение может быть чрезвычайно термически прочным в широком интервале температур и давлений, или существовать только при определенных, специфических условиях. Поэтому экспериментальное определение термодинамических свойств и условий существования газообразных неорганических ассоциатов представляет собой отдельную, весьма сложную проблему, включающую в себя выбор температурного интервала, материала из которого будет проводиться испарение, создание условий сосуществования компонентов, образующих ассоциат и т.п.

Научная новизна: Впервые экспериментально определены стандартные термодинамические характеристики более 50 газообразных неорганических ассоциатов различной природы. Полученные экспериментальные результаты автора в совокупности с имеющимися в литературе термохимическими данными, позволили предложить новый способ оценки энтальпий

атомизации и образования ассоциатов в газовой фазе, распространяющийся на кислородные, галогенидные, сульфидные и карбидные ассоциаты. В рамках предложенной модели неорганических ассоциатов решена проблема предсказания их термической устойчивости. Предложен новый критерий термической устойчивости неорганического ассоциата в газовой фазе, распространяющийся на все ассоциаты (кислородные, галогенидные, сульфидные, карбидные).

Предложен простой способ пересчета энтальпий реакций газофазного синтеза галогенидных ассоциатов из простых галогенидов с температуры опыта на стандартную. Это дает возможность определить величины стандартных энтальпий образования достаточно большого количества галогенидных ассоциатов, что позволило выявить закономерности зависимости энтальпий атомизации галогенидных ассоциатов от энтальпий атомизации «катион-» и «анионобразующих» газообразных галогенидов.

Практическая значимость: Наличие достоверных термодинамических данных для молекул в газовой фазе необходимо для создания и успешного проведения различных технологических процессов, проходящих при высоких температурах, таких как: проведение транспортных реакций, вакуумного напыления, нанесение покрытий методом CVD, создание термобарьерных покрытий, конструирование лопаток газотурбинных двигателей и т.п. Кроме этого на основании полученных данных возможно предсказание экологических последствий при пожарах и радиационных катастрофах.

Целью данной работы является решение фундаментальной проблемы прогнозирования термической устойчивости неорганических ассоциатов в газовой фазе и выявления общих закономерностей изменения их термохимических величин.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. На основе анализа структурных и термодинамических данных о неорганических ассоциатах в газовой фазе, имеющихся в справочной и оригинальной литературе, выявить критерий их термической устойчивости.
2. На основе предложенного критерия осуществить выбор наиболее перспективных систем для экспериментального подтверждения существования газообразных неорганических ассоциатов.
3. Экспериментально определить термодинамические свойства газообразных неорганических ассоциатов с целью выявления критериев их термической устойчивости.
4. Провести квантово-химическое исследование ассоциатов с целью определения их строения и молекулярных параметров для дальнейшего расчёта термодинамических функций.
5. Выявить закономерности, позволяющие предсказывать термическую устойчивость и термодинамические характеристики газообразных неорганических ассоциатов, а также вероятность протекания тех или иных процессов с участием газовой фазы.

На защиту выносятся:

1. Результаты масс-спектрометрического исследования процессов испарения систем различной природы и величины термодинамических характеристик газообразных ассоциатов.
2. Результаты квантово-химического исследования строения и определения молекулярных параметров газообразных ассоциатов, с целью выявления наиболее устойчивых структур, и расчет термодинамических функций на основании полученных геометрических параметров и частот нормальных колебаний.
3. Способ пересчета величин энтальпий реакций газофазного синтеза галогенидных ассоциатов на стандартную температуру 298 К.

4. Метод оценки стандартных энтальпий атомизации и образования газообразных неорганических ассоциатов.

Личный вклад автора. Все результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии в соавторстве. В случае получения данных в соавторстве вклад автора в постановку задачи и проведение исследований, обработку и обсуждение результатов является определяющим.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 26 работ (24 в отечественных и зарубежных журналах и 2 главы в монографиях) и 12 тезисов докладов. Основные результаты исследований представлялись и обсуждались на следующих международных научных симпозиумах и конференциях:

XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics (Казань, 2009), KEMS Workshop (Юлих, Германия 2012), XIX International Conference on Chemical Thermodynamics (Москва, 2013), XX International Conference on Chemical Thermodynamics (Нижний Новгород 2015), KEMS Workshop (Юлих, Германия, 2017)

Достоверность и обоснованность представленных в диссертации результатов определяется использованием разнообразных, взаимодополняющих методик исследования, а также комплексным анализом полученных результатов.

Краткое содержание диссертации.

Во введении изложены история изучения газовой фазы, развитие методов ее исследования, сформулированы актуальность, новизна и практическая значимость исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В этой главе обобщены литературные данные по исследованию термодинамических свойств и строения неорганических ассоциатов различной природы в газовой фазе.

Приводятся данные экспериментальных работ по определению термодинамических характеристик газообразных неорганических ассоциатов или различных реакций с их участием. В диссертации рассмотрены ассоциаты, которые удовлетворяют следующему определению: **Газообразный неорганический ассоциат** – частица, состоящая не менее чем из трех различных сортов атомов (A, B, X). При том атом X является более электроотрицательным по отношению к двум другим атомам A и B. Роль атома X могут выполнять галогены, халькогены, азот, фосфор, углерод, кремний, бор. В такого рода ассоциатах либо отсутствует химическая связь A-B, либо ее порядком можно пренебречь. Общее количество атомов X, как правило, должно быть больше или равно суммарному количеству атомов A и B. В дальнейшем газообразный ассоциат, отвечающий вышеизложенным требованиям, записывается в виде $A_nB_mX_k$. При этом координационное число атомов A меньше или равно координационному числу атомов B. Именно для этой группы неорганических ассоциатов в газовой фазе установлен критерий термической устойчивости и предложен новый метод оценки величин энтальпий образования. По итогам обзора литературы сформулированы основная цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание методик исследования и результаты масс-спектрометрического и квантово-химического исследования ассоциатов различной природы. Экспериментальная часть работы выполнена на масс-спектрометре МС-1301. Испарение производилось из платиновых, молибденовых или вольфрамовых эффузионных камер, нагреваемых печью сопротивления или электронной бомбардировкой. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой или оптическим пирометром ЭОП-66. Ионизация частиц, присутствующих в паре, проводилось электронным ударом. Для упрощения процедуры расшифровки масс-спектров использовались электроны с энергией 25 эВ, и превышающей энергию ионизации молекулярных форм пара на 3 эВ. Парциальные давления

компонентов пара измеряли методами полного изотермического испарения или сравнения ионных токов, с использованием золота в качестве стандарта давления. Сечения ионизации молекул вычисляли по методам, рекомендованным в литературе. Аппаратуру предварительно калибровали по стандартам давления: рекомендованными ИЮПАК золоту, серебру и кадмию[1,2], или внутрилабораторным стандартам - хлориду цезия и фториду кальция. Квантово-химическое исследование ассоциатов в газовой фазе включало в себя определение структуры, молекулярных параметров и колебательного спектра молекул, необходимых для расчетов зависимости теплоемкостей и приведенной энергии Гиббса от температуры. Расчеты проводились с использованием программных комплексов GAMESS и GAUSSIAN'09[3,4].

Для определения молекулярных параметров ассоциатов в тех случаях, когда требовалось пересчитать энтальпии реакций, определенных по 2-му закону термодинамики, к стандартной температуре, использовался *ab initio* метод самосогласованного поля (ССП), или метод функционала плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP[5]. В качестве базисного набора для легких атомов использовался базисный набор 6-31G* с поляризующими функциями, или эффективный потенциал остова LANL2DZ[6] и соответствующий базис. Все структуры были оптимизированы для нахождения равновесных геометрий с последующим расчетом колебательных спектров в гармоническом приближении.

В случаях, когда энтальпии реакций газофазного синтеза ассоциатов получали по 3-му закону термодинамики, расчеты проводились на более высоком уровне с использованием более современного варианта метода функционала плотности DFT M06[7] или теории возмущений Меллера-Плесета[8] второго порядка. При этом использовались различные базисные наборы качества не ниже TZV. Все относительные энергии изомеров были вычислены с поправкой на энергию нулевых колебаний.

В ходе работы были экспериментально определены термодинамические свойства кислородных и сульфидных ассоциатов в газовой фазе. Синтезированы кислородсодержащие ассоциаты германия, олова и свинца, для которых определены величины стандартных энтальпий образования. Завершая исследование термодинамических свойств газообразных ассоциатов 3d-элементов, синтезированы и изучены газообразные молибдаты и вольфраматы ванадия и титана. Показано, что при синтезе ассоциатов на основе оксидов церия возможно образование, как солей церия, так и цератов. CeO_2, проявляя амфотерные свойства, выполняет роль как катион-, так и анионобразующего оксида, в то время как CeO участвует только в синтезе солей церия.

Сульфидные ассоциаты по целому ряду причин обладают гораздо меньшей термической устойчивостью, чем оксидные и галогенидные. Тем не менее, удалось синтезировать и получить термодинамическое описание сульфидного ассоциата индия и мышьяка In_2AsS_2. Значения стандартных энтальпий образования и атомизации газообразных ассоциатов, определенные экспериментально в данной работе, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Величины энтальпий образования газообразных неорганических ассоциатов, определенные экспериментально в данной работе.

Ассоциат	$-\Delta_f H^0$(298 К), кДж/моль	$\Delta_{at} H^0$(298 К), кДж/моль
KIO_3	306±11	825±13
$RbIO_3$	313±13	846±12
$CsIO_3$	351±8	887±20
$BMoO_4$	744±24	2963±25
$TiMoO_3$	424±28	2303±30
$TiMoO_4$	795±29	2923±31
$TiMoO_5$	1146±23	3523±25
$TiWO_3$	400±22	2472±25

$TiWO_4$	750±24	3072±26
$TiWO_5$	1125±22	3696±24
$VMoO_4$	676±27	2848±28
VWO_3	331±29	2447±30
VWO_4	706±23	3071±24
GeV_2O_6	1520±42	4421±43
SnV_2O_6	1520±43	4346±43
GeB_2O_4	1101±18	3596±19
SnB_2O_4	1166±22	3588±23
$Sn_2B_2O_5$	1476±28	4448±29
$GeMo_2O_7$	1486±30	4922±31
$SnMoO_4$	699±29	2654±29
Sn_2MoO_5	1001±38	3508±38
$SnMo_2O_7$	1456±60	4815±60
$PbTeO_3$	294±13	1446±16
Pb_2TeO_4	499±12	2096±17
$PbPO_2$	346±43	1356±43
$PbPO_3$	623±45	1883±45
PbP_2O_6	1557±61	3880±61
$BaCeO_3$	1069±26	2419±33
$CeMoO_4$	921±35	2998±36
$CeMoO_5$	1186±36	3512±37
$CeMo_2O_7$	1717±35	5199±36
$CeWO_3$	555±25	2576±27
$CeWO_4$	919±12	3190±14
$CeWO_5$	1172±18	3692±19
In_2AsS_2	170±33	1332±34

К настоящему времени известно о существовании в газовой фазе достаточно большого количества галогенидных ассоциатов. К сожалению, по целому ряду причин, главной из которых является отсутствие квантово-химических методов расчета термодинамических функций, необходимых для пересчета энтальпий изученных реакций на стандартную температуру, авторам оригинальных работ по их исследованию не удалось пересчитать энтальпии изученных реакций на стандартную температуру и определить величины стандартных энтальпий образования газообразных ассоциатов.

Современное развитие квантово-химических методов расчета позволяет определить структуры, молекулярные параметры и частоты нормальных колебаний газообразных ассоциатов. В связи с этим в работе предпринято квантово-химическое исследование некоторых галогенидных ассоциатов. Результаты исследования позволили провести пересчет энтальпии реакций, изученных в литературе ранее, к стандартной температуре и определить энтальпии образования этих соединений. Результаты квантово-химических расчетов для галогенидных ассоциатов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Молекулярные параметры некоторых галогенидных ассоциатов, полученные методом DFT B3LYP.

Молекула	r(M-Hal), Å	$r(X\text{-}Hal)_{цикл}$, Å	$r(X\text{-}Hal)_{терм}$, Å	∠Hal-X-Hal, град
$LiAlF_4$	1.782	1.753	1.655	89.0
$LiBeF_3$	1.767	1.522	1.408	102.2
$NaBeF_3$	2.115	1.509	1.418	106.7
$NaBeCl_3$	2.557	1.980	1.860	112.9
$NaVF_4$	2.076	1.919	1.760	86.6
$NaZnCl_3$	2.561	2.251	2.124	105.1
$KBeCl_3$	2.922	1.971	1.869	114.8
$KMgCl_3$	2.940	2.323	2.218	104.8

$KCaCl_3$	2.933	2.643	2.523	95.0
$KZnCl_3$	2.927	2.241	2.132	108.4
$TlCdCl_3$	2.987	2.530	2.383	94.8
$TlPbCl_3$	3.032	2.567	-	88.2
$AlBF_4$	1.976	1.509	1.335	94.6
$BAlF_4$	1.565	1.818	1.632	74.2
$TlInCl_4$	3.024	2.490	2.374	93.2

В **третьей главе** проводится обсуждение полученных экспериментальных результатов. Накопленные к настоящему моменту в литературе данные позволяют выявить некоторые закономерности для определенных классов газообразных ассоциатов. В более ранних работах, проводимых в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии СПбГУ, было установлено, что термическая устойчивость газообразного кислородсодержащего ассоциата зависит от различия в кислотно-основных свойствах оксидов, образующих ассоциат[9]. В качестве количественной меры кислотно-основных свойств было предложено[9] использовать величину средней орбитальной электроотрицательности оксида, рассчитываемой по правилу аддитивности. Кислородный ассоциат можно представить как продукт взаимодействия двух оксидов, один из которых является кислотным, а второй основным. При этом образующийся ассоциат описывается моделью «ионной пары» и содержит в себе катионную и анионную части. В изокатионных рядах энтальпия атомизации ассоциата линейно зависит от энтальпии атомизации анионобразующего оксида. Данная зависимость может быть представлена в виде уравнения (1) или графически.

$$\Delta_{at}H^0(\text{соль, газ, } 298) = \kappa\,\Delta_{at}H^0(\text{анионобразующий оксид, газ, } 298) + b \qquad (1)$$

К настоящему времени такого рода уравнения, позволяющие с достаточно высокой точностью оценивать величины стандартных энтальпий образования и атомизации газообразных кислородсодержащих ассоциатов, получены для

элементов 1, 2, 3 группы периодической системы и некоторых 3-d элементов. Полученные в данной работе результаты позволили дополнить полученные ранее зависимости для изокатионных рядов германия, олова и свинца, а также построить подобные зависимости для изокатионных рядов ванадия, титана и церия. Величины коэффициентов *k* и *b* уравнения (1) приведены в табл. 3. Нижний индекс при элементе показывает количество атомов данного элемента в ассоциате. По результатам экспериментальных работ, изложенных в представленной работе, можно утверждать, что в рамки зависимости (1) укладываются и димерные кислородные ассоциаты, которые в ряде случаев позволяют построить соответствующие зависимости с высоким коэффициентом корреляции.

Таблица 3. Величины коэффициентов *k* и *b* уравнения (1) для изокатионных рядов газообразных солей германия, олова, свинца.

Ряд	*k*	*b*	Коэффициент корреляции
Ge	0.9522±0.014	1113±35	0.9992
Sn_1	0.992±0.015	902±40	0.9994
Sn_2	0.982±0.089	1799±194	0.9959
Pb_1	1.013±0.017	757±41	0.9989
Pb_2	0.971±0.090	1455±154	0.9956
Ti	1.022±0.014	1113±22	0.9998
V	1.079±0.038	987±54	0.9981
Ce	0.993±0.010	1264±25	0.9999

Для некоторых галогенидных ассоциатов в газовой фазе в литературе имеются экспериментальные данные определения структур, молекулярных параметров и частот нормальных колебаний. Результаты квантовохимических расчётов, выполненные в настоящей работе, хорошо

согласуются с литературными данными, что свидетельствует о корректности выбранных нами методов расчета и базисов.

При пересчете энтальпий реакций газофазного синтеза галогенидных ассоциатов из простых газообразных галогенидов на стандартную температуру удалось выявить интересную закономерность. Установлено, что величины разностей теплосодержаний реакций синтеза линейно зависят от температуры. При этом величина разности теплосодержаний для данного типа реакций при пересчете со средней температуры опыта на температуру 298 К может быть оценена в 4±2 кДж на каждые 1000 К. Выявленная закономерность позволяет с достаточно высокой степенью корректности пересчитать имеющиеся в литературе значения энтальпий реакций синтеза, определенных для средней температуры опыта, на стандартную температуру 298 К, и вычислить стандартные энтальпии образования и атомизации галогенидных ассоциатов. Полученные в настоящей работе некоторые из этих величин представлены в таблице 4.

Таблица 4. Энтальпии реакций с участием газообразных галогенидных ассоциатов, пересчитанные на стандартную температуру 298 и стандартные энтальпии образования и атомизации галогенидных ассоциатов.

Реакция	T, K	$-\Delta_r H^0$(T), кДж	$-\Delta_r H^0$(298 K), кДж	$-\Delta_f H^0$(298), кДж/моль	$\Delta_{at} H^0$(298), кДж/моль
$LiF + BeF_2 = LiBeF_3$	900	222	225	1366	2088
		251	254	1395	2117
$NaF + BeF_2 = NaBeF_3$	1084	283±13	287±13	1379±15	2049±16
$NaCl + BeCl_2 = NaBeCl_3$	720	226±21	229±21	772±21	1567±22
$NaF + VF_3 = NaVF_4$	1154	301±15	308±15	1468±18	2408±18
$NaCl + ZnCl_2 = NaZnCl_3$	502	76.6±14.2	78.3±14.2	526.8±14.4	1129±16
$KCl + BeCl_2 = KBeCl_3$	720	201±21	204±21	780±21	1557±21
$KCl + MgCl_2 =$	1348	243±21	251±21	864±22	

$KMgCl_3$					
$KCl + CaCl_2 = KCaCl_3$	1373	264±13	272±13	972±15	
$TlCl + PbCl_2 = TlPbCl_3$	726	135.1	140	383	1123
$TlCl + InCl_3 = TlInCl_4$	555	116.7	119.8	565	1469

Газообразные комплексные галогениды по данным экспериментальных методов, таких как газовая электронография и ИК спектроскопия матрично-изолированных молекул, а также по результатам квантово-химических расчетов по аналогии с кислородными ассоциатами, построены по модели ионной пары. Эти соединения можно представить как продукт взаимодействия двух галогенидов, один из которых играет роль катионобразующего, а второй – анионобразующего. Галогениды ассоциаты в большинстве своем имеют ионную природу, поэтому для них должна наблюдаться та же закономерность, что и для кислородных ассоциатов. В связи с этим уравнение (1) можно переписать и представить в виде (2).

$\Delta_{at}H^0$(комплексный галогенид, газ, 298) = κ $\Delta_{at}H^0$(анионобразующий галогенид, газ, 298) + b (2)

Действительно, это предположение подтвердилось, и такого рода линейные зависимости были получены нами в данной работе впервые. Угловой коэффициент прямой для всех зависимостей примерно равен 1, как и для кислородсодержащих ассоциатов. В табл. 5 приведены коэффициенты k и b уравнения (2) для полученных в настоящей работе изокатионных рядов галогенидных ассоциатов.

Таблица 5. Величины коэффициентов k и b уравнения (2) для изокатионных рядов газообразных галогенидных ассоциатов.

Катион	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
Li	k 0.971±0.019 b 915±32	k 1.012±0.077 b 693±80	-	-

Na	*k* 0.965±0.022 *b* 864±37	*k* 1.067±0.032 b 541±37	*k* 1.173±0.083 *b* 386±94	*k* 1.109±0.039 *b* 425±31
K	*k* 0.981±0.018 *b* 846±31	*k* 1.031±0.027 b 623±32	-	-
Rb	*k* 0.985±0.021 *b* 839±37	*k* 1.026±0.073 b 631±72	-	-
Cs	*k* 0.978±0.021 *b* 865±35	*k* 1.056±0.047 *b* 614±55	-	-
Tl	-	*k* 1.003±0.004 b 493±8	-	-
Al	-	*k* 1.006±0.030 b 1460±37	-	-

Для примера на рис. 1 приведена такого рода зависимость для хлоридных ассоциатов натрия. Нам удалось получить зависимости типа (2) для изокатионных рядов щелочных металлов и таллия, а также изоанионного ряда хлорида алюминия. В этом случае имеется достаточное количество экспериментальных данных, позволивших достоверно оценивать термохимические характеристики галогенидных ассоциатов.

Данных о существовании и термодинамических свойствах газообразных карбидных ассоциатов, имеющихся к настоящему моменту в литературе, значительно меньше, чем для галогенидных и оксидных. По данным квантово-химических работ эти соединения не обладают ионной природой, а их структуры представляют собой цепочку из атомов углерода, на концах которой расположены атомы металла. Поскольку энергия связи углерод-металл при данном типе строения зависит только от природы металла, то в случае карбидных ассоциатов также возможна линейная зависимость энтальпии атомизации ассоциата от энтальпии атомизации карбидного остатка. В этом случае определение «карбидный остаток» относится к

частице, образующейся в результате удаления одного атома углерода и одного атома металла из молекулы карбида. Нами было установлено, что зависимость может быть представлена в виде уравнения (3).

$$\Delta_{at}H^0(MM'C_n, \text{газ}, 298) = \kappa\,\Delta_{at}H^0(M'C_{n-1}, \text{газ}, 298) + b \qquad (3)$$

К сожалению, большинство исследованных ассоциатов имеет состав $MM'C_2$, где M и M' – переходные металлы, имеющие близкие значения энтальпий атомизации, что не позволяет получить зависимость с достаточной степенью надежности. Для примера для карбидных ассоциатов, содержащих в своем составе иридий, на рис. 2 приведена зависимость энтальпии атомизации газообразных карбидных ассоциатов иридия от энтальпии атомизации газообразных карбидов.

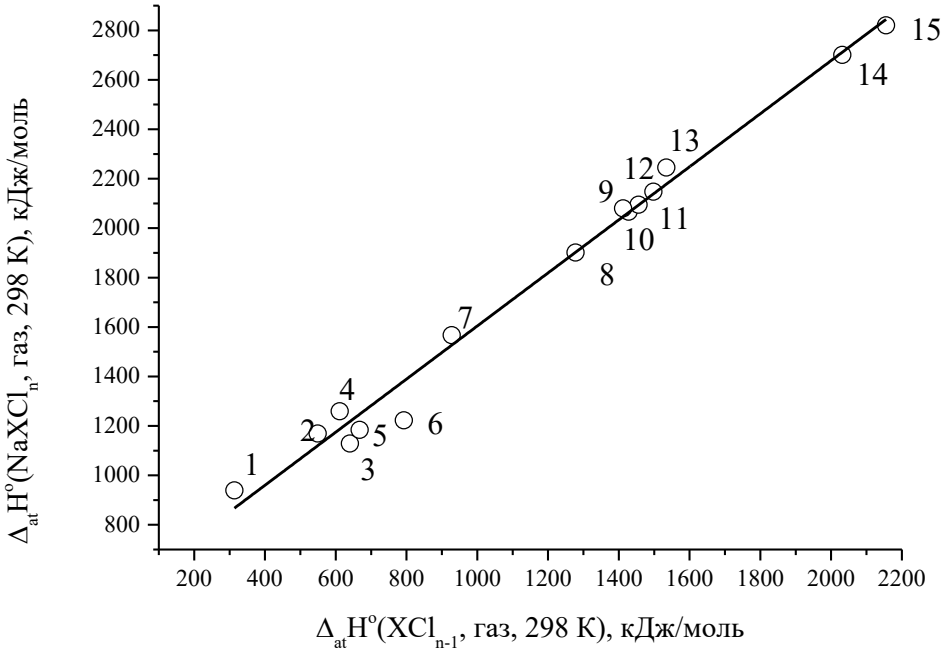

Рисунок 1. Зависимость энтальпий атомизации газообразных комплексных хлоридов натрия от энтальпии атомизации анионобразующих хлоридов. (1 – $NaAgCl_2$, 2 – $NaCdCl_3$, 3 - $NaPbCl_3$, 4 - $NaZnCl_3$, 5 – $NaFeCl_4$, 6 – $NaMgCl_3$ 7 –

$NaBeCl_3$, 8 – $NaAlCl_4$, 9 – $NaNdCl_4$, 10 – $NaScCl_4$, 11 – $NaGdCl_4$, 12 – $NaCeCl_4$, 13 – $NaLaCl_4$, 14 – $NaNbCl_6$, 15 – $NaTaCl_6$)

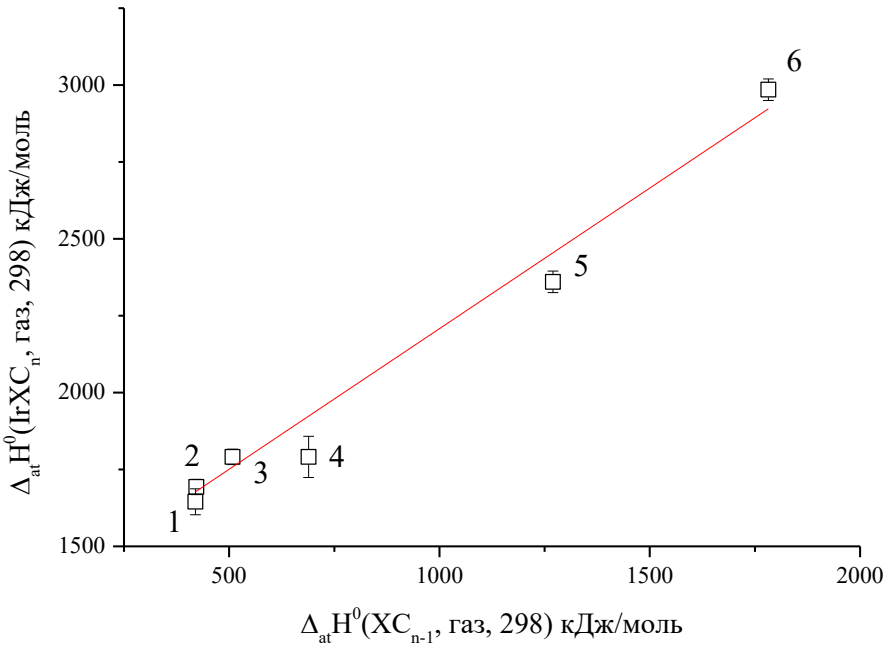

Рисунок 2. Зависимость энтальпий атомизации газообразных карбидных ассоциатов иридия от энтальпий атомизации газообразных карбидов (1 – $IrTiC_2$, 2 – $IrYC_2$, 3 – $IrLaC_2$, 4 – $IrThC_2$, 5 – $IrLaC_3$, 6 – $IrLaC_4$)

Из рис. 2 видно, что в «изокатионном» ряде карбидных ассоциатов иридия в первом приближении наблюдается соответствующая линейная зависимость. Поскольку большинство экспериментальных величин энтальпий атомизации карбидных ассоциатов в газовой фазе определены с достаточно высокой погрешностью (порядка 50-60 кДж/моль), то это не могло не сказаться на коэффициенте корреляции приведенной зависимости. Из ряда выпадает величина энтальпии атомизации молекулы $IrThC_2$, что, вероятно, связано с тем, что эта величина приведена как оценочная. Коэффициенты *k* и *b* уравнения (3) «изокатионного» ряда карбидных ассоциатов иридия составляют 0.914±0.055 и 1293±51 соответственно. Коэффициент корреляции равен 0.982. Стоит отметить близость коэффициента *k* к единице, как и в случае кислородных и галогенидных ассоциатов.

В четвертой главе представлены предложенные концепция термической устойчивости ассоциатов в газовой фазе и методы оценки величин стандартных энтальпий атомизации и образования этих соединений.

В работе показано, что у концепции термической устойчивости кислородных ассоциатов и методов оценки энтальпий атомизации этих соединений, представленных в литературе, имеется ряд недостатков. В частности, стандартные энтальпии атомизации и образования ассоциата можно оценить только в том случае, если для соответствующего элемента имеется достаточное количество экспериментальных данных, позволяющих вывести уравнения (1) и (2) с высокими коэффициентами корреляции.

Нами установлено, что строение газообразных кислородных ассоциатов бора, $BMoO_4$, BWO_4 и BPO_4, и величина разделения зарядов в этих молекулах не позволяет однозначно выделить катионную и анионную части. В рамках ранее предложенной концепции термической устойчивости кислородных ассоциатов молекула GeB_2O_4, образованной оксидами GeO и B_2O_3, не должна быть термически устойчивой, хотя и была обнаружена в паре и термодинамически описана. Можно привести целый ряд примеров отсутствия образования ассоциатов в тех случаях, когда кислотно-основные свойства взаимодействующих катион- и анионообразующих оксидов различаются значительнее, чем в случае GeO и B_2O_3.

Термическую устойчивость газообразных галогенидных ассоциатов можно попытаться предсказать тем же способом, что и кислородных. При этом становится очевидным недостаток шкалы, описывающей кислотно-основные свойства оксидов, образующих ассоциат. Проблема заключается том, что, кроме электроотрицательности, необходимо учитывать такой параметр, как координационная насыщенность соединения. Все газообразные галогенидные ассоциаты образуются по механизму кислотно-основного взаимодействия по Льюису: предоставлению электронной пары атомом галогена на вакантную орбиталь одного из атомов образующегося ассоциата.

Если один из атомов не имеет вакантных орбиталей для приема электронных пар атомов галогена, то ассоциат не образуется, несмотря на различие величин электроотрицательностей. В оксидах координационная насыщенность атомов достигается значительно реже в силу того, что кислород образует две связи, занимая при этом одну координационную вакансию. В качестве общего критерия термической устойчивости ассоциата, по нашему мнению, можно применить обобщение теории Люкса.

В обобщенном виде кислотно-основное равновесие можно записать в виде уравнения (4).

$$\text{Основание} = \text{Кислота} + X^{n-} \qquad (4)$$

Здесь X^{n-} - кислотообразующий элемент (кислород или атом галогена). Равновесия с участием галогена поддаются измерению легче, чем с участием аниона кислорода, т.к. для последнего трудно определить экспериментально величину парциального давления. Напротив, анионы X^- и $ЭX_n^-$ существуют в газовой фазе и их парциальные давления могут быть измерены. Этим измерениям посвящены циклы работ МГУ и ИГХТУ. В качестве меры кислотных свойств можно предложить использовать сродство к галогену, определяемое по реакции (5). Эта величина может быть определена экспериментально на основании исследования ион-молекулярных равновесий (5).

$$ЭX_{n-1} + X^- = ЭX_n^- \qquad (5)$$

Таким образом, галогениды или оксиды элементов в степени окисления +1 (чаще всего это соединения щелочных металлов) являются одноосновными основаниями. Соединения элементов в высоких степенях окисления (как правило, выше +3), в которых атомов кислорода или галогена много, являются кислотами. Ряд элементов могут образовывать соединения, обладающие амфотерными свойствами, и в реакциях газофазного синтеза выполнять роль как катион-, так и анионобразующих. К таковым относятся

оксиды бериллия BeO, или титана, галогениды бериллия и магния. Основность кислоты определяется количеством координационных вакансий, которые может занять атом ацидогенного элемента. К недостаткам предложенного критерия можно отнести трудность определения количественного параметра кислотно-основного взаимодействия по Люксу. Данная теория еще требует уточнения и доработки. К настоящему времени предложенный критерий можно использовать только на качественном уровне.

Зависимости, описываемые уравнениями (1) и (2), должны наблюдаться как в изокатионных-, так и в изоанионных рядах. К сожалению, близость энергий связи катион-кислород и большая величина относительной погрешности их определения не позволяет построить такого рода зависимости с достаточно высоким коэффициентом корреляции.

Для корректной оценки величин энтальпий атомизации и образования ассоциатов в газовой фазе, в представленной работе предложено построить геометрические плоскости кислородных и галогенидных ассоциатов, используя имеющиеся к настоящему моменту совокупность экспериментально полученных данных. По осям абсцисс и ординат этой зависимости откладываются энтальпии атомизации оксидов или галогенидов, образующих данный ассоциат, а по аппликате – величина энтальпии атомизации ассоциата. К настоящему времени, используя термохимические данные, имеющиеся в литературе, нами построены такого рода плоскости для газообразных кислородных и хлоридных ассоциатов. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3 и 4, а также в виде уравнений (7) и (8).

$\Delta_{at}H^0$(кислородсодержащая соль, газ, 298) = κ $\Delta_{at}H^0$(оксид1, газ, 298) + l $\Delta_{at}H^0$(оксид2, газ, 298) + m (7)

$\Delta_{at}H^0$(комплексный хлорид, газ, 298) = κ $\Delta_{at}H^0$(хлорид1, газ, 298) + l $\Delta_{at}H^0$(хлорид2, газ, 298) + m (8)

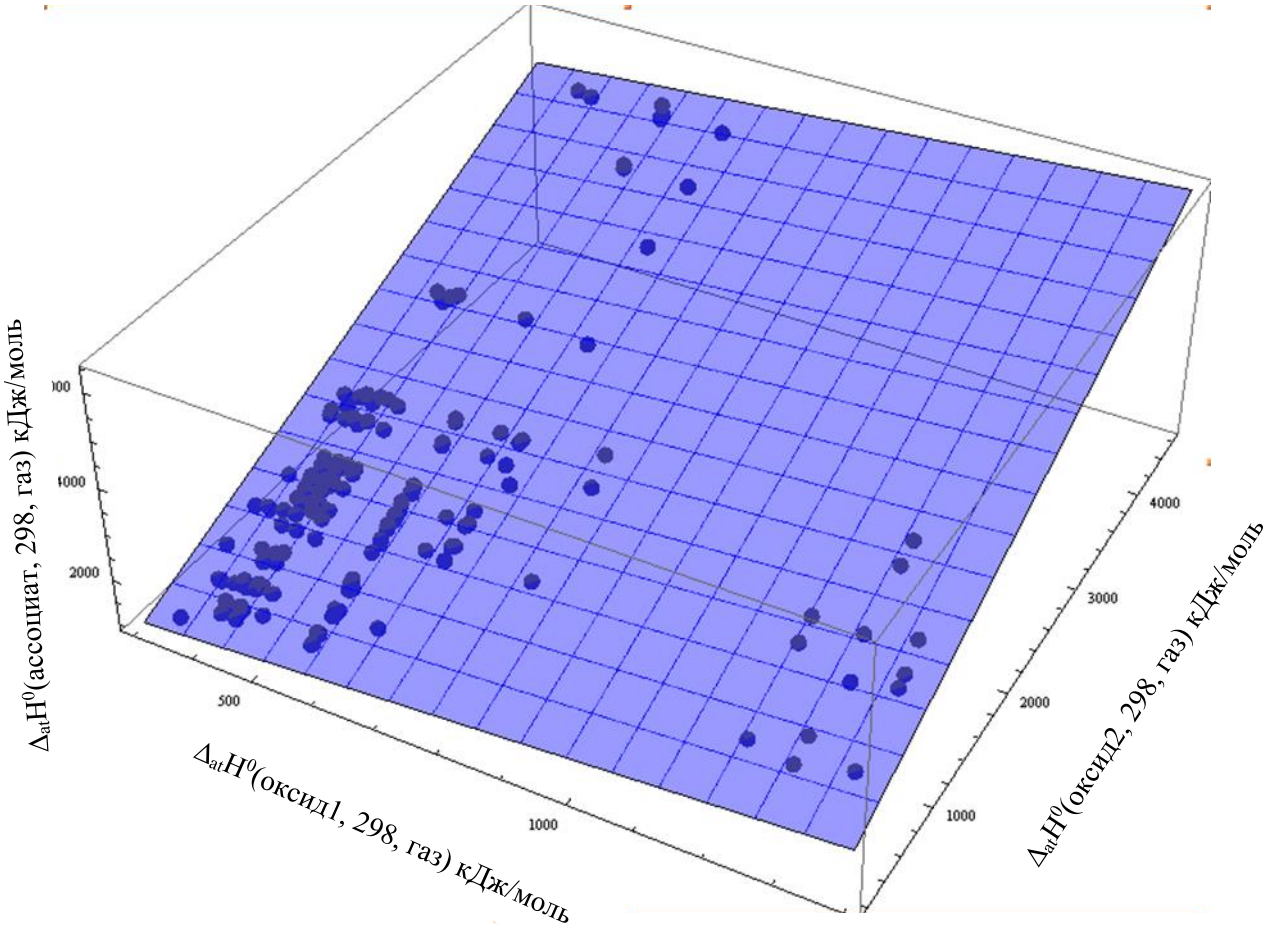

Рисунок 3. Зависимость энтальпий атомизации ассоциатов, от энтальпий атомизации катион и анионобразующих оксидов.

Для кислородных ассоциатов коэффициенты *k*, *l* и *m* составляют 0.934 1.011 и 482 соответственно, а для хлоридных ассоциатов 0.9723, 0.9917 и 230. Уравнения (7) и (8) позволяют оценивать энтальпии атомизации тех ассоциатов, для которых еще не получены уравнения типа (1) или (2). Рассчитанные по уравнению (7) и (8) энтальпии атомизации кислородных и хлоридных ассоциатов отличаются от экспериментально полученных величин, на основании которых построена данная зависимость, максимум на 9%. Среднее отклонение составляет 3%. Следует отметить, что в тех случаях, когда мы имеем хотя бы несколько экспериментально полученных значений энтальпий образования ассоциата, погрешность значительно уменьшается.

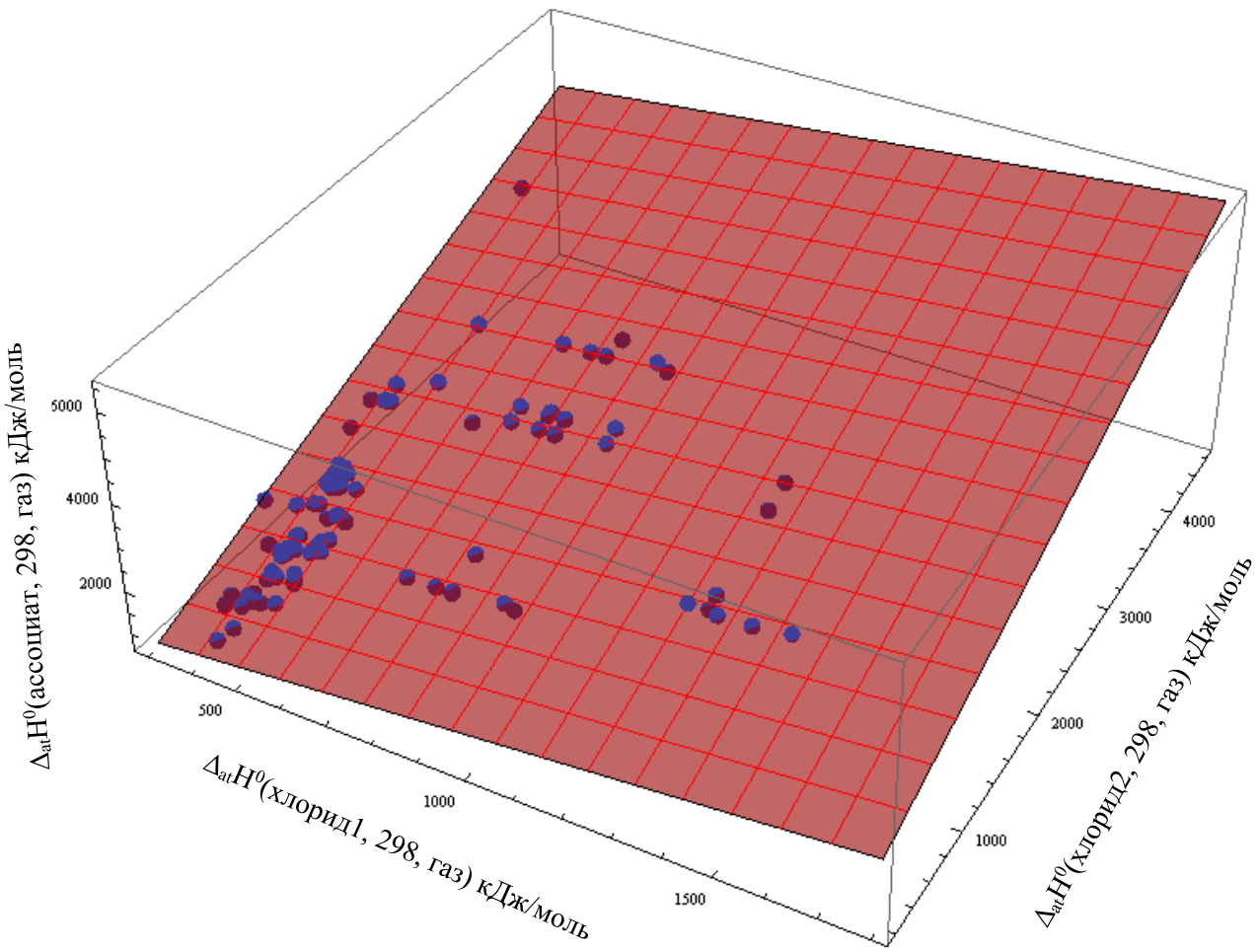

Рисунок. 4. Зависимость энтальпий атомизации хлоридных ассоциатов, от энтальпий атомизации катион и анионобразующих хлоридов.

Уравнения (7) и (8) позволяют оценивать энтальпии атомизации кислородных и хлоридных ассоциатов в газовой фазе вне зависимости от достаточности или недостатка экспериментальных данных. Используя эти уравнения, мы оценили величины энтальпий атомизации некоторых газообразных кислородных и хлоридных ассоциатов, существование которых либо установлено экспериментально, либо предсказано на основании критериев термической устойчивости, Следует отметить, что для этих соединений невозможно получить эти данные, используя уравнения (1) и (2). Результаты расчетов представлены в табл. 6.

Таблица 6. Стандартные энтальпии образования и атомизации некоторых газообразных ассоциатов, оцененные по уравнениям (7) и (8).

Ассоциат	$-\Delta_f H°_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{at} H°_{298}$ кДж/моль	Ассоциат	$-\Delta_f H°_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{at} H°_{298}$ кДж/моль
$LaPO_2$	589	1833	$LiCrCl_3$	531	1452
$LaPO_3$	848	2341	$LiLaCl_4$	1140	2214
$LaMoO_3$	584	2417	$LiAgCl_2$	317	1004
$LaWO_3$	534	2568	$LiUCl_5$	1212	2514
$LaMoO_4$	939	3022	$LiInCl_4$	784	1666
$LaWO_4$	889	3173	$NaCrCl_3$	520	1389
UPO_2	438	1789	$NaBCl_4$	794	1948
UPO_3	697	2297	$NaUCl_5$	1201	2451
$UMoO_3$	433	2373	$NaThCl_5$	1357	2666
UWO_3	384	2524	$NaInCl_4$	773	1603
$UMoO_4$	789	2978	$KCrCl_3$	552	1402
UWO_4	739	3129	$KAgCl_2$	338	954
$BaUO_3$	1031	2493	$KTaCl_6$	1177	2780
$BaUO_4$	1395	3107	$NaUCl_5$	1233	2465
$AlPO_2$	394	1538	$KInCl_4$	805	1617
$AlPO_3$	653	2046	$RbGaCl_4$	1469	2308
$AlMoO_3$	389	2122	$RbCeCl_4$	1149	2133
$AlWO_3$	339	2273	$RbAgCl_2$	350	958
$AlMoO_4$	744	2727	$RbUCl_5$	1245	2469

$AlWO_4$	694	2877	$RbCdCl_3$	635	1191
$CuPO_2$	188	1340	$CsGaCl_4$	1484	2319
$CuPO_3$	447	1848	$CsCeCl_4$	1165	2144
$CuMoO_3$	183	1924	$CsAgCl_2$	365	969
$CuWO_3$	133	2075	$CsUCl_5$	1261	2480
$CuMoO_4$	538	2529	$CsFeCl_4$	705	1684
$CuWO_4$	488	2679	$TlScCl_4$	943	2007
$BiPO_2$	374	1398	$TlAlCl_4$	813	1808
$BiPO_3$	633	1906	$TlHgCl_3$	433	1040
$BiMoO_3$	369	1983	$TlNbCl_6$	974	2606
$BiWO_3$	319	2133	$TlCu_2Cl_3$	321	1541
$BiMoO_4$	725	2587	$CrAlCl_5$	859	2192
$BiWO_4$	675	2738	$PbAlCl_5$	913	2044
$RuPO_2$	71	1542	$BaAlCl_5$	1215	2330
$RuPO_3$	330	2050	$BaGaCl_5$	1113	2172
$RuMoO_3$	66	2127	$BaFeCl_5$	936	2139
$RuWO_3$	16	2277	$BaInCl_5$	1063	2087
$RuMoO_4$	421	2731	$PbGaCl_5$	810	1885
$RuWO_4$	371	2882	$PbLaCl_5$	1116	2347

К сожалению, недостаток экспериментальных данных не позволил получить соответствующие уравнения для фторидных, бромидных и иодидных

ассоциатов. С появлением новых экспериментальных данных это недостаток легко устраним.

Основные результаты и выводы.

1. В рамках предложенной модели строения неорганических ассоциатов в газовой фазе решена проблема предсказания термической устойчивости ассоциата.
2. Установлены критерии термической устойчивости неорганических ассоциатов в газовой фазе, базирующиеся на различиях кислотно-основных свойств оксидов (галогенидов, сульфидов, карбидов), образующих ассоциат, на основании обобщенной кислотно-основной теории Люкса.
3. Установлена зависимость энтальпий атомизации неорганических ассоциатов в газовой фазе от энтальпий атомизации составных частей ассоциата. Для кислородных и хлоридных ассоциатов удалось получить коэффициенты этих зависимостей, что позволяет оценивать энтальпии атомизации и образования не изученных до сих пор ассоциатов с высокой степенью достоверности. Полученные уравнения зависимости энтальпии атомизации от энтальпий атомизации катион- и анионобразующих оксидов или хлоридов позволяют оценивать энтальпии атомизации целого ряда кислородных и хлоридных ассоциатов, либо обнаруженных к настоящему времени в газовой фазе, либо тех, чья термическая прочность предсказана с использованием предложенных критериев.
4. Выявленные критерии термической устойчивости ассоциатов позволили выбрать круг объектов для экспериментального исследования, позволяющий пополнить базы данных термохимических величин и подтвердить работоспособность высказанных в начале работы предположений, о вероятности существования ассоциатов в

газовой фазе и с достаточной точностью определять их термохимические характеристики.

5. В ходе исследования впервые установлено существование более 50 газообразных неорганических ассоциатов различной природы. Для всех полученных ассоциатов определены стандартные энтальпии образования и атомизации.
6. Проведено квантово-химическое исследование более 50 ассоциатов в газовой фазе и определены их строение и молекулярные параметры. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными для ряда молекул.
7. Выявлена закономерность изменения разности теплосодержаний в реакциях газофазного синтеза галогенидных ассоциатов, позволяющих пересчитать имеющиеся в литературе данные к стандартной температуре. На основании данной закономерности определены энтальпии образования более 30 галогенидных ассоциатов в газовой фазе.

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Лопатин С.И., Шугуров С.М. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXII. Молибдаты олова. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 705-711.
2. Шугуров С.М., Лопатин С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXIV. Полимеры перренатов щелочных металлов. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 10. С. 1644-1650.
3. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Gunina A.O. Thermodynamic properties of the gaseous gallium molybdates and tungstates. // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113. Is. 48. P. 13469-13474.

4. Шугуров С.М., Лопатин С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXVI. Иодаты щелочных металлов. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 705-710.
5. Шугуров С.М., Лопатин С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXVII. Антимониты щелочных металлов. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 1411-1416.
6. Лопатин С.И., Гунина А.О., Шугуров С.М. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXVIII. Бораты галлия. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 2045-2050.
7. Gunina A.O., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Gaseous vanadium molybdate and tungstates: thermodynamic properties and structures. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. N. 9. P. 4918-4924.
8. Shugurov S.M., Lopatin S.I. Thermodynamic Properties of Gaseous Alkali Metal Vanadates Monomers and Dimers by High Temperature Mass Spectrometry. // Electrochem. Soc. Trans. 2013. Vol. 46. N 1. P. 211-216.
9. Lopatin S.I., Shugurov S.M. High Temperature Mass Spectrometric Study of the Gaseous Gallium Oxyacid Salts. // Electrochem. Soc. Trans. 2013. Vol. 46. N 1. P. 217-221.
10. Lopatin S.I., Panin A.I., Shugurov S.M., Thermodynamic properties and structure of the gaseous $BMoO_4$. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N. 4 P. 1210-1214.
11. Lopatin S.I., Panin A.I., Shugurov S.M. Stability and structures of gaseous In_2MoO_4, In_2WO_4 and $In_2W_2O_7$. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 23. P. 8339-8346.
12. Lopatin S.I., Panin A. I., Shugurov S.M., Emelyanova K.A. Thermal stability and structures of gaseous GeB_2O_4 and $GeMo_2O_7$. // RSC Advances. 2014. Vol. 4. N 75. P. 39725-39731.
13. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Emelyanova K.A. Thermodynamic properties and structures of gaseous molybdates. // Molybdenum and Its Compounds. Applications, Electrochemical Properties and Geological Implications. Eds.

V.S. Saji, S.I. Lopatin. NOVA publishers. New York, 2014. Chapter 16. P. 291-312.

14. Shugurov S.M., Lopatin, S. I. Panin, A. I. Emelyanova, K. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of gaseous tin borates SnB_2O_4 and $Sn_2B_2O_5$. // Intern. J. Mass Spectrom. 2015. Vol 392. P. 69-72.
15. Shugurov S.M., Panin, A. I. Lopatin, S. I. Emelyanova, K. A Formation and thermodynamics of gaseous germanium and tin vanadates: a mass spectrometric and quantum chemical study. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N. 21 P. 10014-10021.
16. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Панин А.И., Емельянова К.А. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XX. Соли германия. // ЖОХ. 2015. Т 85, №7 С. 1062-1072.
17. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Панин А.И., Емельянова К.А. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XIX. Соли олова. // ЖОХ. 2015. Т 85, Вып. 6 С. 881-900.
18. Shugurov S.M., Panin A. I., Lopatin, S. I., Emelyanova K. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of gaseous lead tellurates. Estimation of formation enthalpies of gaseous lead polonates. // J. Nucl. Mat. 2016. Vol. 479. N. 9. P. 271-278.
19. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A. I. Thermodynamics of gaseous barium cerate studied by Knudsen effusion mass spectrometry. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2016. Vol 30. N 18. P. 2027-2032.
20. Emelyanova K. A., Shugurov S.M., Panin A. I., Lopatin, S. I. Thermodynamic properties of the gaseous lead phosphates. // J. Chem. Thermodynam. 2016. Vol 101. P. 337-342.
21. Lopatin S.I., Panin A. I., Shugurov S.M., Emelyanova K.A. Gaseous titanium molybdates and tungstates: thermodynamic properties and

structures. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2014. Vol 28. N 23. P. 2636-2644.

22. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Панин А.И., Приходько И.В Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XXI. Фосфат цинка. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С.589-595.
23. Емельянова К.А., Шугуров С.М., Панин А.И., Лопатин С.И., Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XXII. Соли свинца. // ЖОХ. 2016. Т 86. Вып. 10 С. 1591-1604.
24. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I. Gaseous Borates: Thermodynamic Properties and Structures. // Advances in Chemistry Research. Editors: James C. Taylor. Nova Science Publishers. 2016. Volume 31. Chapter 7. P. 157-198.
25. Shugurov S.M., Panin A. I., Lopatin, S. I., Emelyanova K. A. Thermodynamic study of gaseous tin molybdates by high temperature mass spectrometry. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. Vol 29. N 15. P. 1427-1436.
26. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I., Vasil’eva E.A. Evaluation of relative electron ionization cross-sections for some oxides and oxyacid salts // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol 31. N 19. P. 1559-1564.

Список цитируемой литературы

[1] R.C. Paule, J. Mandel. *Pure and Applied Chem.* 1972, *31*, 3, 371.

[2] R.C. Paule, J. Mandel. *Pure and Applied Chem.* 1972, *31*, 3, 395.

[3] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su. *J. comput. chem.* 1993, *14*, 11, 1347.

[4] M. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. *Inc., Wallingford, CT* 2009, *200*.

[5] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Physical review B* 1988, *37*, 2, 785.

[6] W. R. Wadt, P. J. Hay. *J. Chem. Phys.* 1985, *82*, 1, 284.

[7] Y. Zhao, D. G. Truhlar. *Theor. Chim. Acta* 2008, *120*, 1, 215.

[8] C. Møller, M. S. Plesset. *Physical Review* 1934, *46*, 7, 618.

[9] С.И. Лопатин. *ЖОХ* 2007, *77*, 11, 1761.