

УДК 541.483;536.657

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПАРЕ

© 2019 г. С. И. Лопатин\*, С. М. Шугуров

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: s.lopatin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 21 февраля 2019 г.

После доработки 21 февраля 2019 г.

Принято к печати 25 февраля 2019 г.

Систематизированы экспериментальные данные и результаты квантово-химических расчетов по строению и термодинамическим свойствам неорганических ассоциатов в высокотемпературном паре. Предложен критерий термической устойчивости и установлены зависимости энтальпий атомизации этих соединений от энтальпии атомизации анионообразующего фрагмента.

**Ключевые слова:** высокотемпературная масс-спектрометрия, газовая фаза, неорганические ассоциаты, термическая устойчивость, термодинамические свойства

**DOI:** 10.1134/S0044460X19060038

Необходимость создания технологий с использованием высокотемпературных процессов привела к интенсивному исследованию термодинамических свойств индивидуальных соединений и многокомпонентных систем на их основе, устойчивых при высоких температурах, а также образующихся в этих условиях газообразных ассоциатов. Исследование высокотемпературных процессов позволило накопить большой фактический материал о качественном и количественном составе пара и термодинамических характеристиках реакций с участием паровой фазы. Наибольшее количество информации было получено с применением метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Впервые масс-спектрометрический анализ продуктов испарения из камеры Кнудсена был выполнен в 1948 году Н.И. Ионовым [1]. К сожалению, автор не считал необходимым официально зарегистрировать создание нового метода, получившего впоследствии название «высокотемпературная масс-спектрометрия» или «Кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия» (KEMS), не довел полученные экспериментальные результаты до термохимических величин и не указал дальнейшие пути развития метода. Вследствие этого возникновение и становление метода высокотемпературной масс-спектрометрии связано с именами М. Инграма, В. Чапки, Р. Хонига,

Я. Дроварта и Дж. Маргрейва [2–7]. В обзорной статье [8] были подведены итоги первого этапа развития, изложены основы метода, оценены перспективы развития и обобщены экспериментальные данные, полученные к тому времени. В связи с перспективностью нового метода исследования паровой фазы начали формироваться научные группы, развивающие новое научное направление. В частности, в СССР первые две лаборатории сформировались в Московском и Ленинградском университетах в 1957–1959 годах. Интересы научной группы лаборатории масс-спектрометрии Ленинградского университета были связаны с изучением процессов испарения и термодинамических свойств оксидов и сложных кислородсодержащих ассоциатов – солей кислородсодержащих кислот.

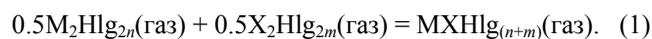
Впервые оксидные ассоциаты, т. е. соединения, состоящие как минимум из тех сортов атомов, включая кислород, были обнаружены в газовой фазе над индивидуальными оксидами, при испарении последних из металлических камер. В работе [9] при исследовании парообразования оксида бария, испаряемого из танталовых, молибденовых и вольфрамовых контейнеров, в паре были обнаружены ассоциаты, такие как  $\text{BaWO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{TaO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$ . Дроварт и Чапка [10] в масс-спектре пара над  $\text{BaO}$  при

испарении из танталовой ячейки наблюдали только ионы  $\text{BaTaO}^+$ . Дроварт и др. в работах [11, 12] определяли энергию диссоциации оксидов магния, кальция, стронция и олова при испарении из молибденовых и вольфрамовых камер. Они наблюдали восстановление оксидов щелочно-земельных металлов и олова материалом камеры; а в паре при этом присутствовали ассоциаты состава  $\text{MXO}_3$  и  $\text{MXO}_4$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Sn}$ ). Результаты, полученные в работах [11, 12], позволили авторам в следующей своей работе [13] определить энтальпии атомизации наблюдаемых ранее молибдатов и вольфрамов. Другие исследователи, испаряя в тех же условиях различные оксиды, зарегистрировали в паре молибдаты и вольфраматы бериллия [14], индия [15] и лития [16]. Образование газообразных вольфрамов и молибдатов при испарении щелочноземельных оксидов отмечалось также в [17, 18].

Практически одновременно появились первые сообщения, в которых говорилось о том, что в паровой фазе могут существовать и «смешанные галогениды». В частности, в работе [19] наблюдали аномальное отклонение молекулярного пучка, образованного при нагревании смесей  $\text{KBr-FeBr}_2$  и  $\text{KCl-FeCl}_2$ , в неоднородном магнитном поле. Этот факт позволил предположить, что в паре присутствуют молекулы  $\text{KFeBr}_3$  и  $\text{KFeCl}_3$ , обладающие значительным магнитным моментом. При пропускании инертного газа над расплавом системы  $\text{NaF-AlF}_3$ , содержащей 25 мол% трифторида алюминия [20], в конденсате обнаружили соединение, отвечающее составу  $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ . В работе [21] при испарении смеси  $\text{NaCl}$  с  $\text{AlCl}_3$  при анализе конденсата было обнаружено значительное количество натрия. Поскольку при температуре эксперимента  $\text{NaCl}$  в пар не переходит, то было высказано предположение, что натрий переносится в составе молекул  $\text{NaAlCl}_4$ .

По мере накопления фактического материала был опубликован ряд обзоров, касающихся процессов испарения сложных галогенидных [22–31] и оксидных [32–37] систем. Было показано, что большинство галогенидов образуют в паре димеры, а в ряде случаев и более сложные полимеры [27, 28]. По мнению авторов работы [22], простейшие газообразные галогенидные ассоциаты, образованные двумя разными галогенидами – это смешанные димеры состава  $\text{MXHg}_{(n+m)}$ . Здесь  $M$  и  $X$  – элементы в разных степенях окисления,

причем степень окисления  $M$  всегда меньше, чем  $X$ . Образование смешанных димеров  $\text{M}_2\text{Hg}_{2n}$  и  $\text{X}_2\text{Hg}_{2m}$ , согласно реакции (1), протекает без заметного изменения структуры каждого. Координационные числа  $M$  и  $X$  при этом остаются постоянными. Величины энтальпий и энтропий реакций типа (1) при  $n = m$  близки к нулю.



При  $n \neq m$ , и особенно в тех случаях, когда  $M$  – щелочной металл, величины энтальпий реакций (1) отрицательны и достаточно велики по значению, что свидетельствует об образовании термически более прочного соединения, чем каждый из димеров. Тогда же и появился термин «комплексный галогенид», характеризующий соединения, отличающиеся от простых и смешанных димеров строением и характером химических связей в этих молекулах. В свою очередь, кислородсодержащие ассоциаты в газовой фазе получили название «тройные оксиды» или «соли кислородсодержащих кислот». С развитием экспериментальных методов исследования веществ в газовой фазе, стало возможным исследование структуры этих соединений. Экспериментальными методами газовой электронографии, а также ИК и КР спектроскопии молекул, изолированных в инертных матрицах, были получены величины колебательных частот и сведения о структурах.

К настоящему времени установлено, что в высокотемпературном паре могут присутствовать достаточно сложные ассоциаты, термически устойчивые в широком интервале температур. В целом ряде случаев ассоциаты были преобладающими компонентами паровой фазы над галогенидными и оксидными системами.

Систематизация результатов экспериментальных работ и квантово-химических расчетов, относящихся к изучению структур и термодинамических свойств неорганических ассоциатов в высокотемпературном паре, позволила нам предложить критерии термической устойчивости, выявить зависимости энтальпий атомизации газообразных ассоциатов от энтальпий атомизации газообразных анионообразующих фрагментов и предсказывать качественный и количественный состав пара над сложными неорганическими системами.

В работе [38] предложены критерии термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот. Установлено, что термическая

устойчивость соли зависит от разницы кислотных свойств оксидов, образующих соль. Соль кислородсодержащей кислоты можно представить как продукт взаимодействия двух оксидов, отличающихся по своим кислотно-основным свойствам. В качестве количественного критерия кислотных свойств оксидов предложено использовать величину электроотрицательности элементов, образующих оксид. Показано, что в изокатионных рядах газообразных солей кислородсодержащих кислот энтальпия атомизации соли линейно зависит от энтальпии атомизации анионообразующего фрагмента, в данном случае анионообразующего оксида. Эта зависимость может быть представлена в виде уравнения (2) или графически.

$$\Delta_{\text{ат}}H^{\circ}(M_nXO_n, \text{газ}, 298) = k\Delta_{\text{ат}}H^{\circ}(XO_{n-1}, \text{газ}, 298) + b. \quad (2)$$

К настоящему времени такого рода уравнения, позволяющие с достаточно высокой точностью оценивать величины стандартных энтальпий образования и атомизации газообразных солей кислородсодержащих кислот, получены для солей элементов 1, 2, 13 групп периодической системы, некоторых *3d*-элементов и европия. Работоспособность предложенного способа определения энтальпий образования и атомизации неисследованных до сих пор солей продемонстрирована на многочисленных примерах.

Комплексные галогениды, или соли галогенсодержащих кислот, также можно представить как продукт взаимодействия «основного» и «кислотного» галогенида. Более основной галогенид играет роль катионообразующего, а более кислотный – анионообразующего галогенида. Среди галогенидов наиболее прочными являются комплексные фториды. Термическая устойчивость газообразных комплексных галогенидов уменьшается в ряду: фториды > хлориды > бромиды > иодиды, а устойчивость ассоциатов, образованных галогенидами щелочных металлов и одним и тем же анионообразующим галогенидом, увеличивается при переходе от соединений лития к соединениям цезия. Наиболее термически устойчивы комплексы типа  $M^I X^{III} Hg_4$  и  $M^{II} X^{III} Hg_5$  [22, 30]. Здесь и далее верхний индекс указывает на степень окисления металла (M) или элемента (X). Замена  $X^{III}$  атомом в меньшей или большей степени окисления приводит к уменьшению величины энтальпии диссоциации.

Структуры солей кислород- и галогенсодержащих кислот в газовой фазе схожи друг с

другом. Экспериментально установлено [39–44], что в молекулах состава  $M^I X^{III} Hg_4$  атом X находится в центре практически правильного тетраэдра из четырех атомов Hg. Все возможные равновесные конфигурации соответствуют ионному характеру связи катиона с анионной группировкой. Анализ полученных данных позволил отдать предпочтение бидентатной равновесной конфигурации, где атом M находится на перпендикуляре к одной из сторон тетраэдра, проходящем через атом X. Следует подчеркнуть, что структура фрагмента  $X Hg_4$  в молекулах  $M X Hg_4$  существенно отличается от структуры аналогичного фрагмента в димерных молекулах галогенидов [39].

Аналогичные результаты получены для молекул комплексных галогенидов типа  $M^I X^{II} Hg_3$ . Электронографическим методом на примере фторбериллатов лития, натрия и калия изучено строение молекул типа  $M^I X^{II} Hg_3$  [45, 46]. Установлено, что эти молекулы содержат плоский фрагмент  $X Hg_3$  с атомом X в центре равно-стороннего треугольника, а атом M располагается на перпендикуляре к одной из его сторон.

Данные, полученные методом газовой электронографии, свидетельствуют о значительной нежесткости изученных молекул. Для нежестких молекул (в литературе встречаются термины «структурно-нежесткие соединения», «соединения с политопной связью») характерно внутреннее движение атомов с большой амплитудой колебаний и низкими частотами. У нежестких молекул могут происходить миграции атомов или групп атомов из одного участка молекулы к другому. На поверхности потенциальной энергии молекулы существует несколько энергетических минимумов, которые могут быть близки по величине. При этом энергетический барьер, препятствующий такого рода движению, уменьшается с ростом температуры. Многочисленные исследования газообразных комплексных галогенидов выявили целый ряд аналогий в свойствах этих соединений со свойствами солей кислородсодержащих кислот [31, 38, 47], в первую очередь, связанных с их строением. Следует отметить тот факт, что строение комплексных галогенидов  $M^I X^{III} Hg_4$  и  $M^I X^{II} Hg_3$ , а также солей кислородсодержащих кислот аналогичного состава,  $MReO_4$  [48, 49] и  $MPO_3$  [50, 51] соответственно, полностью совпадают. И те и другие ассоциаты проявляют структурную нежесткость.

Описание строения изолированных молекул солей кислородсодержащих кислот и комплексных галогенидов в рамках представлений о структурно нежесткой конфигурации, включающее в себя свободное движение атома металла вокруг анионной группировки атомов, подтверждено как экспериментально, так и с помощью квантово-химических расчетов. Первые теоретические работы по исследованию строения газообразных ассоциатов относятся к началу 80-х годов XX века [52–54] и выполнены *ab initio* методом Хартри–Фока. В дальнейшем с развитием квантовой химии наиболее распространенным методом стал метод функционала плотности (DFT) с такими функционалами как B3LYP [55] или появившимся позднее M06 [56]. С помощью этих методов нами были определены структурные и энтальпийные характеристики некоторых газообразных кислородсодержащих ассоциатов [57–61]. В связи с большой трудоемкостью число работ, выполненных методом связанных кластеров CCSD(T) [62], ограничено.

Исследование структур газообразных солей  $M_nXO_n$  и комплексных галогенидов  $M_nXnHg_n$  показало, что во всех случаях фрагменты (анионные группировки), соответственно  $XO_n$  и  $XnHg_n$ , являются в значительной степени структурно жесткими, их строение, и молекулярные параметры практически не зависят от природы атома металла  $M$ . Последний, в свою очередь, подвижен, и можно говорить только о наиболее вероятном его местопребывании, отвечающему глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии молекулы.

В связи со схожестью в строении газообразных солей кислородсодержащих кислот и комплексных галогенидов энтальпии атомизации газообразных галогенсодержащих кислот также должны линейно зависеть от энтальпий атомизации «анионобразующих» галогенидов. В связи с этим уравнение (2) для комплексных галогенидов можно представить в виде (3).

$$\Delta_{at}H^\circ(\text{комплексный галогенид, газ, 298}) = k\Delta_{at}H^\circ(\text{анионообразующий галогенид, газ, 298}) + b. \quad (3)$$

Соответствующие зависимости также носит линейный характер, что подтверждает предложенную модель ионной пары и дает возможность оценивать стандартные энтальпии образования и атомизации комплексных галогенидов, которые не получены экспериментально.

В работе [47] предложено разделить оксидные ассоциаты на три группы. Первую группу составляют полимеры индивидуальных оксидов, такие как  $(BeO)_n$ ,  $(SnO)_n$ ,  $(PbO)_n$ ,  $(MoO_3)_n$ ,  $(WO_3)_n$ , где  $n$  изменяется от 2 до 6. Вторая группа – это смешанные оксиды, которые образуются в результате изоморфного замещения одних элементов на себе подобные, например LiGaO или MoWO<sub>6</sub>. Третью, наиболее многочисленную группу ассоциатов составляют соли кислородсодержащих кислот. Такую же схему мы предлагаем использовать и для классификации газообразных комплексных галогенидов, разделив их на три группы: (1) полимеры индивидуальных галогенидов, например  $(NaCl)_n$  или  $(AlCl_3)_n$ ; (2) бинарные галогениды замещения типа CsNaI<sub>2</sub>, PbFCl, CdPbCl<sub>4</sub>, ThUCl<sub>8</sub> и их димеры типа Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>I<sub>4</sub>; (3) соли галогенсодержащих кислот типа KSnF<sub>3</sub>, NaAlF<sub>4</sub>, NaZrF<sub>5</sub>, CuAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>, PbThCl<sub>6</sub> и их димеры состава Na<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>8</sub>. В особые группы газообразных ассоциатов можно выделить соединения состава LiMgF или AlSiO, которые невозможно разбить на более простые структурные фрагменты. Установленные нами закономерности термической устойчивости справедливы для третьей группы газообразных оксидных ассоциатов. Следует отметить, что линейность зависимости энтальпии атомизации ассоциата от энтальпии атомизации структурного фрагмента ассоциата характерна и для первой группы газообразных галогенидных и оксидных ассоциатов.

Кроме оксидных и галогенидных ассоциатов в паровой фазе существуют также халькогенидные, нитридные и карбидные ассоциаты. Эти соединения изучены гораздо меньше, чем кислородные и галогенидные, что связано, в первую очередь, с их меньшей термической устойчивостью по сравнению с оксидами и галогенидами. Кроме того существенно меньшая величина электроотрицательностей серы, селена и теллура по сравнению с кислородом и галогенами значительно сужает круг возможных объектов исследования. В работе [63] было экспериментально установлено существование газообразной молекулы TlAsS<sub>2</sub> и оценена ее энтальпия образования, равная 172 кДж/моль. В паре над смесью сульфидов PbS и SnS, установлено существование газообразных димеров Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и Pb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, а также ассоциата SnPbS<sub>2</sub> [64]. В работе [65] в газовой фазе была обнаружена молекула AlCuS<sub>2</sub> и определена ее стандартная

энтальпия атомизации, равная  $1044 \pm 29$  кДж/моль. В масс-спектре пара над системой GeTe–PbTe, помимо ионов бинарных теллуридов, обнаружены ионы, содержащие в своем составе, одновременно атомы германия, свинца и теллура:  $\text{Ge}_2\text{PbTe}_3^+$ ,  $\text{Ge}_3\text{PbTe}_4^+$  и возможно  $\text{Ge}_4\text{PbTe}_5^+$  [66]. Термодинамические характеристики молекул, при ионизации которых образуются данные ионы, не были получены.

К настоящему моменту известно о существовании большого числа бинарных газообразных нитридов состава XN (X – переходный металл). О возможности существования газообразных ассоциатов на основе нитрида галлия упоминается в работе [67].

Карбидные ассоциаты мало изучены ввиду чрезвычайно высоких температур, при которых индивидуальные карбиды переходят в пар. Первой работой по изучению карбидных ассоциатов было исследование [68], в котором методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении системы алюминий–золото–графит из графитовой камеры Кнудсена, в паре были зафиксированы молекулы  $\text{Al}_2\text{C}_2$  и  $\text{AlAuC}_2$  и определены их стандартные энтальпии атомизации, равные при температуре 0 К  $1507 \pm 25$  и  $1418 \pm 21$  кДж/моль соответственно. В работе [69] было выполнено масс-спектрометрическое исследование состава пара над системой лантан–иридий–графит при испарении из графитовой камеры. В паре были обнаружены молекулы  $\text{LaIrC}_n$  ( $n = 1-4$ ). В результате экспериментального определения констант равновесия соответствующих газофазных реакций были определены стандартные энтальпии образования и атомизации карбидных ассоциатов  $\text{LaIrC}$ ,  $\text{LaIrC}_2$ ,  $\text{LaIrC}_3$  и  $\text{LaIrC}_4$ , равные  $784 \pm 30$ ,  $743 \pm 25$ ,  $890 \pm 35$  и  $982 \pm 35$  кДж/моль соответственно. В работе [70] в паре над смесью порошков иттрия, иридия и графита зафиксировано существование газообразных молекул  $\text{YIrC}$  и  $\text{YIrC}_2$  и получена стандартная энтальпия образования молекулы  $\text{YIrC}_2$ , равная  $-834 \pm 25$  кДж/моль. Отсутствие в паре молекул  $\text{YIrC}_3$  и  $\text{YIrC}_4$ , было связано с низким давлением пара дикарбида иттрия. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств газообразных карбидов титана и ассоциата  $\text{TiIrC}_2$  было проведено в работе [71] при испарении сплава титана и иридия из графитовой камеры. В результате исследования были определены стандартные энтальпии образования газообразных молекул  $\text{Ti}_2\text{C}_4$  и  $\text{TiIrC}_2$ ,

равные  $886 \pm 54$  и  $914 \pm 45$  кДж/моль при 298 К соответственно. В работе [72] представлены экспериментальные и оценочные данные для некоторых карбидных ассоциатов тяжелых переходных металлов. Величины стандартных энтальпий атомизации  $\text{RhCeC}_2$ ,  $\text{PtCeC}_2$  и  $\text{PtThC}_2$   $\text{IrThC}_2$  при 0 К равны  $1674 \pm 50$ ,  $1695 \pm 501$ ,  $1799 \pm 63$  и  $1787 \pm 67$  кДж/моль соответственно. Работы [73, 74] посвящены исследованию смешанных карбидов родия с карбидами тория–урана, скандия и иттрия. В результате исследования целого ряда как газофазных реакций, так и реакций с участием твердого графита были определены стандартные энтальпии образования этих молекул при температуре 298 К, равные  $784 \pm 60$ ,  $749 \pm 50$ ,  $735 \pm 60$  и  $740 \pm 60$  кДж/моль для  $\text{RhThC}_2$ ,  $\text{RhUC}_2$ ,  $\text{RhScC}_2$  и  $\text{RhYC}_2$  соответственно.

По данным квантово-химических работ [75–77] карбидные ассоциаты в газовой фазе не обладают ионной природой, а 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 эта зависимость может быть представлена в виде уравнения (4).

$$\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{MM}'\text{C}_n, \text{газ}, 298) = k\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{M}'\text{C}_{n-1}, \text{газ}, 298) + b. \quad (4)$$

К сожалению, большинство исследованных ассоциатов имеет состав  $\text{ABC}_2$ , где А и В – переходные металлы, имеющие близкие значения энтальпий атомизации, что не позволяет получить зависимость с достаточной степенью надежности. Поскольку большинство экспериментальных величин энтальпий атомизации определены с достаточно высокой погрешностью (порядка 50–60 кДж/моль), то это не могло не сказаться на коэффициентах регрессии приведенной зависимости. Из ряда выпадает величина энтальпии атомизации для молекулы  $\text{IrThC}_2$ , вероятно вследствие того, что эта величина была приведена авторами работы [72] как оценочная. Стоит отметить, что коэффициент  $k$  близок к единице, как и для кислородных и галогенидных ассоциатов.

**Таблица 1.** Величины коэффициентов  $k$  и  $b$  уравнения (2) для изокатионных рядов газообразных солей кислородсодержащих кислот

M	$m$	Число точек	$k$	$b$	Коэффициент корреляции
Li	1	6	1.018±0.050	521.4±69.4	0.995
	2	4	1.094±0.067	1106.4±111.4	0.996
Na	1	7	0.997±0.034	433.0±45.5	0.997
	2	5	1.165±0.102	914.5±160.6	0.989
K	1	7	1.073±0.034	404.3±44.7	0.998
	2	8	1.036±0.091	1107.8±122.5	0.978
Rb	1	6	1.086±0.033	403.6±45.2	0.998
	2	5	1.092±0.083	1033.3±129.5	0.998
Cs	1	6	1.095±0.025	410.7±34.4	0.999
	2	7	1.130±0.085	990.4±124.0	0.986
Be	1	10	1.036±0.019	981.0±28.3	0.999
Mg	1	10	1.044±0.032	839.8±53.9	0.996
Ca	1	17	1.027±0.014	889.0±23.4	0.999
Sr	1	20	1.028±0.017	896.2±26.8	0.998
Ba	1	28	1.033±0.013	952.1±22.8	0.998
	2	3	1.131±0.062	287.0±81.3	0.998
In	1	3	1.048±0.098	428.2±128.8	0.996
	2	4	0.9633±0.028	1155.7±89.0	0.999
Tl	1	3	1.025±0.032	1136.7±89.7	0.999
	2	4	0.933±0.044	450.9±70.3	0.998
Ge	1	4	1.478±0.090	236.4±147.8	0.995
	2	10	0.959±0.014	1105.1±38.3	0.999
Sn	1	7	1.005±0.024	896.4±67.3	0.999
Pb	1	11	1.014±0.015	756.6±38.4	0.999
Cr	1	8	1.040±0.023	886±33	0.998
V	1	5	1.018±0.044	950.5±59.0	0.998
Mn	1	10	0.996±0.014	853±21	0.999
Fe	1	4	1.055±0.010	781±14	0.999
Co	1	4	1.051±0.007	741±10	0.999
Ni	1	4	1.031±0.025	727±36	0.999
Eu	1	15	1.032±0.017	948.3±33.2	0.998

Имеющееся в справочной и оригинальной литературе достаточно большое количество данных по определению величин стандартных энтальпий образования газообразных солей кислородсодер-

жащих кислот при температурах 298 и 0 К, позволяет получить коэффициенты  $k$  и  $b$  уравнения (2) и оценивать с достаточно высокой точностью энтальпии образования не исследованных до сих

**Таблица 2.** Величины энтальпии реакций с участием газообразных галогенидных ассоциатов, пересчитанные на стандартную температуру 298.15 К

Реакция	$T, \text{K}$	$-\Delta_f H_T^\circ, \text{кДж}$	$-\Delta_f H_{298}^\circ, \text{кДж}$	$-\Delta_f H_{298}^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ, \text{кДж/моль}$
$\text{LiF} + \text{BeF}_2 = \text{LiBeF}_3$	900	222	225	1366	2088
		251	254	1395	2117
$\text{NaF} + \text{BeF}_2 = \text{NaBeF}_3$	1084	283±13	287±13	1379±15	2049±16
$\text{NaCl} + \text{BeCl}_2 = \text{NaBeCl}_3$	720	226±21	229±21	772±21	1567±22
$\text{NaF} + \text{VF}_3 = \text{NaVF}_4$	1154	301±15	308±15	1468±18	2408±18
$\text{NaCl} + \text{ZnCl}_2 = \text{NaZnCl}_3$	502	76.6±14.2	78.3±14.2	526.8±14.4	1129±16
$\text{KCl} + \text{BeCl}_2 = \text{KBeCl}_3$	720	201±21	204±21	780±21	1557±21
$\text{KCl} + \text{MgCl}_2 = \text{KMgCl}_3$	1348	243±21	251±21	864±22	1464±22
$\text{KCl} + \text{CaCl}_2 = \text{KCaCl}_3$	1373	264±13	272±13	972±15	1602.7
$\text{TlCl} + \text{PbCl}_2 = \text{TlPbCl}_3$	726	135.1	140	383	1123±15
$\text{TlCl} + \text{InCl}_3 = \text{TlInCl}_4$	555	116.7	119.8	565	1469

пор солей кислородсодержащих кислот. Коэффициенты  $k$  и  $b$  уравнения (2), определенные для изокатионных рядов щелочных, щелочно-земельных металлов, элементов 13, 14 групп периодической системы и ряда  $d$ -элементов, представлены в табл. 1.

К настоящему времени в литературе представлен целый ряд значений энтальпий образования газообразных комплексных галогенидов, полученных в 50–90-е годы прошлого столетия. В большинстве работ, выполненных в 50–70-х годах XX века, определяли энтальпии газофазных реакций диссоциации ассоциатов на составляющие галогениды при температуре опыта. В ряде работ [78–80] энтальпии реакций синтеза комплексных галогенидов из газообразных или конденсированных галогенидов были пересчитаны на температуру 298 К. При этом, как правило, зависимость  $\Delta C_p$  этих реакций от температуры лишь оценивалась. После появления спектральных и электронографических работ по определению структур и частот нормальных колебаний молекул комплексных галогенидов, пересчет полученных результатов на стандартную температуру проводился более корректно, в частности большую работу по пересчету экспериментальных данных на стандартную температуру проделали авторы справочных изданий [81–83].

Нами проведено квантово-химическое исследование по определению молекулярных параметров

некоторых комплексных галогенидов, что позволило пересчитать энтальпии реакций с участием этих ассоциатов на 298 К и определить их стандартные энтальпии образования. Термодинамические функции индивидуальных газообразных галогенидов взяты из справочника [81]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведены коэффициенты  $k$  и  $b$  уравнения (3) для некоторых изокатионных рядов газообразных комплексных галогенидов. К настоящему времени удалось получить зависимости типа (3) для изокатионных рядов щелочных металлов и таллия, а также изоанионных рядов хлоридов магния, кальция, алюминия, никеля, кобальта и меди. В остальных случаях экспериментальных данных явно недостаточно.

Использование уравнений (2) и (3) также позволяет оценивать стандартные энтальпии образования и атомизации индивидуальных газообразных оксидов и галогенидов, для которых в литературе отсутствуют соответствующие данные. Для подтверждения работоспособности нашего метода, на основании полученной в работе [84] энтальпии образования молекулы  $\text{ZnPO}_3$  ( $-500 \pm 12$  кДж/моль), с помощью уравнения (2) мы оценили стандартную энтальпию атомизации молекулы  $\text{ZnO}$  и получили величину, равную 112 кДж/моль.

К сожалению, стандартные энтальпии атомизации и образования ассоциата в газовой фазе

**Таблица 3.** Величины коэффициентов  $k$  и  $b$  уравнения (3) для изокатионных рядов газообразных комплексных галогенидов

Катионообразующий элемент	Фториды		Хлориды		Бромиды		Иодиды	
	$k$	$b$	$k$	$b$	$k$	$b$	$k$	$b$
Li	0.971±0.019	915±32	1.012±0.077	693±80	1.173±0.083	386±94	1.109±0.039	425±31
Na	0.965±0.022	864±37	1.067±0.032	541±37	–	–	–	–
K	0.981±0.018	846±31	1.031±0.027	623±32	–	–	–	–
Rb	0.985±0.021	839±37	1.026±0.073	631±72	–	–	–	–
Cs	0.978±0.021	865±35	1.056±0.047	614±55	–	–	–	–
Tl	–	–	1.003±0.004	493±8	–	–	–	–
Mg	–	–	0.9342±0.007	1058±142	–	–	–	–
Ca	–	–	1.0328±0.006	1079±12	–	–	–	–
Al	–	–	1.006±0.030	1460±37	–	–	–	–
Ni	–	–	1.017±0.007	884±16	–	–	–	–
Co	–	–	1.014±0.008	903±18	–	–	–	–
Cu	–	–	1.018±0.036	708±65	–	–	–	–

можно оценивать только в тех случаях, если для соответствующего элемента можно построить изокатионный ряд с достаточно большим количеством экспериментальных точек и получить коэффициенты  $k$  и  $b$ . Кроме того, установлено существование значительного числа газообразных ассоциатов, для которых невозможно оценить стандартные энтальпии атомизации по уравнениям (2) и (3). В частности, показано, что строение газообразных кислородных ассоциатов бора  $\text{BMoO}_4$ ,  $\text{BWO}_4$  и  $\text{BPO}_4$  [57] таково, что нельзя однозначно выделить катионную и анионную части. Величины эффективных зарядов на атомах в этих молекулах, определенные в результате квантово-химических расчетов, не позволяют четко выделить катионный и анионный фрагменты.

Электроотрицательность оксидов не является универсальным критерием термической устойчивости соли. В газообразной молекуле  $\text{GeB}_2\text{O}_4$  [60], образованной оксидами  $\text{GeO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , величина отношения их электроотрицательностей равна единице, что не позволяет сделать вывод о том, что это молекула должна быть термически устойчива. В свою очередь можно привести целый ряд примеров отсутствия образования ассоциатов в тех случаях, когда кислотно-основные свойства взаимодействующих катион- и анионообразующих

оксидов различаются значительно, чем в случае  $\text{GeO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Термическую устойчивость газообразных комплексных галогенидов можно попытаться предсказать тем же способом, что и для кислородсодержащих солей. Шкалу электроотрицательностей галогенидов можно построить, по тому же принципу что и шкалу для оксидов, предложенную в работе [38]. При замене кислорода на галоген электроотрицательность газообразного галогенида будет зависеть только от природы элемента, образующего галогенид и количества атомов галогена в этом соединении. При этом становится очевидным недостаток этой шкалы, так как одной величины электроотрицательности для галогенида становится недостаточно для полного описания его способности образовывать газообразный ассоциат. Очевидно, что проблема заключается том, что, кроме электроотрицательности, необходимо учитывать некоторые другие параметры.

Проделанная нами работа, несомненно, требует продолжения. В частности, для наиболее полного термодинамического описания неорганических ассоциатов в высокотемпературном паре желательно решить два вопроса. Во-первых, необходимо выявить несколько надежных и простых

критериев термической устойчивости газообразных ассоциатов, и, во-вторых, найти возможность с высокой степенью достоверности оценивать термодинамические характеристики газообразного ассоциата даже в тех случаях, когда необходимые для оценки экспериментальные данные полностью отсутствуют.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионов Н.И. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 59. № 3. С. 467.
2. Chukka W.A., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 2. N 2. P. 371. doi 10.1063/1.1698897
3. Porter R.F., Chupka W.A., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. N 1. P. 216. doi 10.1063/1.1740547
4. Berkowitz J., Chupka W.A., Inghram M.G. // J. Phys. Chem. 1957. Vol. 61. N 11. P. 1569. doi 10.1021/j150557a027
5. Berkowitz J., Chupka W.A., Blue G.D., Margrave J.L. // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. N 5. P. 644.
6. Chupka W.A., Inghram M.G. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. N 2. P. 100. doi 10.1021/j150524a002
7. Honig R.E. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. N 9. P. 1610. doi 10.1063/1.1740469
8. Инграм М., Дроварт Я. Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии // В кн.: Исследования при высоких температурах / под ред. В.А. Кириллина, А.Е. Шейндлина. М.: ИЛ, 1962. С. 274; Inghram M.G., Drowart J. Application of mass spectrometry in high temperature chemistry // In: High Temperature Technology. California: McGraw-Hill Book Company Inc., 1959. 479 p.
9. Aldrich L.T. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. N 9. P. 1168. doi 10.1063/1.1700126
10. Inghram M.G., Chupka W.A., Porter R.F. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. N 11. P. 2159. doi 10.1063/1.1740686
11. Drowart J., Exteen G., Verhaegen G. // Trans. Faraday Soc. 1964. Vol. 60. N 503. Pt 11. P. 1920. doi 10.1039/tf9646001920
12. Colin R., Verhaegen G., Drowart J. // Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61. N 511. Pt 7. P. 1364. doi 10.1039/tf9656101364
13. Verhaegen G., Colin R., Exteen G., Drowart J. // Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61. N 511. Pt 7. 1372. doi 10.1039/tf9656101372
14. Chapka W.A., Berkowitz J., Giese C.F. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. N 3. P. 827. doi 10.1063/1.1730053
15. Burns R.P., De Maria G., Drowart J., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. N 4. P. 1035. doi 10.1063/1.1733761
16. Büchler A., Stauffer G.L., Klemperer W., Wharton L. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. N 9. P. 2299. doi 10.1063/1.1701433
17. Kambayashi S., Kato E. // J. Chem. Thermodyn. 1984. Vol. 16. N 3. P. 241. doi 10.1016/0021-9614(84)90085-5
18. Марушкин К.Н., Алиханян А.С., Гринберг Я.Х., Мелех Б.Т., Широков С.Р., Горгораки В.И. // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 12. С. 3036.
19. Kusch P. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. N 7. P. 1203. doi 10.1063/1.1740333
20. Howard E.H. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. N 8. P. 2041. doi 10.1021/ja01637a003
21. Dewing E.W. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. N 9. P. 2639. doi 10.1021/ja01614a090
22. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. // Усп. хим. 1967. Т. 36. № 3. С. 399; Novikov G.I., Gavryuchenkov F.G. // Russ. Chem. Rev. 1967. Vol. 36. N 3. P. 399. doi 10.1070/RC1967v036n03ABEH001594
23. Новиков Г.И., Орехова С.Е. // Проблемы химии и химической технологии. 1974. С. 12.
24. Buchler A., Berkowitz-Mattuck J.B. Gaseous Ternary Compounds of the Alkali Metals // In: Advances in High Temperature Chemistry / Ed. L. Eyring. New York; London: Acad. Press, 1967. Vol. 1. P. 95.
25. Hastie J.W. Thermodynamic studies, by mass spectrometry, of molten mixed halide systems. // In: Advances in Molten Salts Chemistry / Eds J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith. New York: Plenum Press, 1971. P. 225.
26. Hastie J. W. High Temperature Vapors. New York: Acad. Press, 1975. 480 p.
27. Schafer H. // Angew. Chem. Int. Ed. 1976. Vol. 15. N 12. P. 713. doi 10.1002/anie.197607131
28. Schafer H. // In: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. 1983. Vol. 26. New York: Acad. Press, P. 201.
29. Emmenegger F.P. // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. N 2. P. 343. doi 10.1021/ic50168a024
30. Шольц В.Б., Сидоров Л.Н. // Вестн. МГУ. Сер. Хим. 1972. Т. 13. № 4. С. 371.
31. Сидоров Л.Н., Засорин Е.З. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1975. Т. 18. № 1. С. 3.
32. Gilles P.W. // Pure Appl. Chem. 1962. Vol. 5. P. 543. doi 10.1351/pac196205030543
33. Семенов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
34. Hilpert K. Chemistry of Inorganic Vapors // In: Structure and bonding / Ed. M.J. Clarke. Berlin: Springer, 1990. P. 97.

35. *Stolyarova V.L., Semenov G.A.* Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems. Chichester; New York: J.Wiley & Sons Ltd, 1994. 446 p.
36. Семенов Г.А. Об устойчивости в газовой фазе тройных окисных соединениях // В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1970. Вып. 3. С. 16.
37. Семенов Г.А. Газообразные соли кислородсодержащих кислот. Энтальпии образования // В кн.: Исследование структуры и энергетики молекул. Иваново: Ивановск. хим.-технол. инст., 1986. С. 132.
38. Лопатин С.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1761; *Lopatin S.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 11. P. 1823. doi 10.1134/S1070363207110011
39. Спиридонов В.П., Ерохин Е.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 1. С. 161.
40. Спиридонов В.П., Брезгин Ю.А., Шахпаронов М.И. // ЖСХ. 1971. Т. 12. № 6. С. 1080.
41. Спиридонов В.П., Брезгин Ю.А., Шахпаронов М.И. // ЖСХ. 1972. Т. 13. № 2. С. 320; *Spiridonov V.P., Brezgin Yu.A., Shakhparonov M.I.* // J. Struct. Chem. 1972. Vol. 13. N 2. P. 293. doi 10.1007/BF00744503
42. Петров К.П., Куликов В.А., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г. // ЖСХ. 1980. Т. 21. № 3. С. 71; *Petrov K.P., Kulikov V.A., Ugarov V.V., Rambidi N.G.* // J. Struct. Chem. 1980. Vol. 21. N 3. P. 310. doi 10.1007/BF00746850
43. Калайчев Ю.Ш., Петров К.П., Угаров В.В. // ЖСХ. 1983. Т. 24. № 5. С. 173; *Kalaichev Yu.Sh., Petrov K.P., Ugarov V.V.* // J. Struct. Chem. 1983. Vol. 24. N 5. P. 805. doi 10.1007/BF00754819
44. Калайчев Ю.Ш., Петров К.П., Угаров В.В. // ЖСХ. 1983. Т. 24. № 5. С. 176; *Kalaichev Yu.Sh., Petrov K.P., Ugarov V.V.* // J. Struct. Chem. 1983. Vol. 24. N 5. P. 811. doi 10.1007/BF00754821
45. Гиричева Н.И., Бобкова В.А., Морозов Е.В., Краснов К.С., Данилова Т.Г. // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 6. С. 1611.
46. Спиридонов В.П., Ерохин Е.В., Брезгин Ю.А. // ЖСХ. 1972. Т. 13. № 2. С. 321; *Spiridonov V.P., Erokhin E.V., Brezgin Yu.A.* // J. Struct. Chem. 1972. Vol. 13. N 2. P. 295. doi 10.1351/pac196205030543
47. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Семенов Г.А. // Неорг. матер. 2005. Т. 41. № 12. С. 1516; *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Semenov G.A.* // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41. N 12. P. 1340. doi 10.1007/s10789-005-0312-9
48. Роддатис Н.Н., Толмачев С.М., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г. // ЖСХ. 1974. Т. 15. N 4. С. 693; *Roddatis N.M., Tolmachev S.M., Ugarov V.V., Rambidi N.G.* // J. Struct. Chem. 1974. Vol. 15. N 4. P. 591. doi 10.1007/BF00747202
49. Петров К.П., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г. // ЖСХ. 1980. Т. 21. № 3. С. 189.
50. Петров К.П., Колесников А.И., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г. // ЖСХ. 1980. Т. 21. № 4. С. 198.
51. Петров К.П., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г. // ЖСХ. 1981. Т. 22. № 4. С. 158; *Petrov K.P., Ugarov V.V., Rambidi N.G.* // J. Struct. Chem. 1981. Vol. 22. N 4. P. 609. doi 10.1007/BF00784101
52. *Zakrzhevskii V.G., Boldyrev A.I., Charkin O.P.* // Chem. Phys. Let. 1980. Vol. 73. N 1. P. 54. doi 10.1016/0009-2614(80)85201-8
53. *Zakrzhevskii V.G., Boldyrev A.I., Charkin O.P.* // Chem. Phys. Let. 1980. Vol. 70. N 1. P. 147. doi 10.1016/0009-2614(80)80081-9
54. *Sen K.D.* // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. N 2. P. 1043. doi 10.1063/1.442073
55. *Becke, A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
56. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. N 1–3. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
57. *Lopatin S.I., Panin A.I., Shugurov S.M.* // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 2. P. 1210. doi 10.1039/c2dt31372c
58. *Gunina A.O., Lopatin S.I., Shugurov S.M.* // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. N 9. P. 4918. doi 10.1021/ic201644f
59. *Lopatin, S.I., Panin, A.I., Shugurov, S.M.* // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 23. P. 8339. doi 10.1039/c3dt32719a
60. *Lopatin S.I., Panin A.I., Shugurov S.M., Emelyanova K.A.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 75. P. 39725. doi 10.1039/c4ra04428b
61. *Emelyanova K.A., Shugurov S.M., Panin A.I., Lopatin S.I.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 101. N 10. P. 337. doi 10.1016/j.jct.2016.06.009
62. *Bartlett R.J., Musial M.* // Rev. Mod. Phys. 2007. Vol. 79. N 1. P. 291. doi 10.1103/RevModPhys.79.291
63. *Hirayama C., Straw R. D., Kun Z.* // Thermochem. Acta 1987. Vol. 111. P. 127. doi 10.1016/0040-6031(87)88041-3
64. *Colin R., Drowart J.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. N 5. P. 1120. doi 10.1063/1.1733223
65. *Uy O.M., Drowart J.* // Trans. Faraday Soc. 1971. Vol. 67. P. 1293. doi 10.1039/TF9716701293
66. *Karabanov S.G., Белоусов В.И., Сидоров Л.Н., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // ЖФХ. 1968. Т. 41. № 1. С. 216; *Karabanov S.G., Belousov V.I., Sidorov L.N., Zlomanov V.P., Novoselova A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 1968. Vol. 41. N 1. P. 110.
67. *Sime R.J., Margrave J.L.* // J.Phys. Chem. 1956. Vol. 60. N 6. P. 810. doi 10.1021/j150540a033
68. *Stearns C.A., Kohl F.J.* // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. N 1. P. 136.
69. *Pelino M., Gingerich K.A., Haque R., Kingcade J.* // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. N 20. P. 4257.
70. *Pelino M., Gingerich K.A., Haque R., Bencivenni L.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. N 18. P. 4358.
71. *Gupta S.K., Gingerich K.A.* // High Temp. High Pres. 1980. Vol. 12. N 3. P. 273.

72. *Gingerich K.A.* // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60. N 9. P. 3707.
73. *Gupta S.K., Gingerich K.A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978. Vol. 74. P. 1851. doi 10.1039/F29787401851
74. *Haque R., Gingerich K.A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. Vol. 75. P. 985. doi 10.1039/F29797500985
75. *Rozzak S., Balasubramanian K.* // *J. Phys. Chem. (A)*. 1998. Vol. 102. N 29. P. 6004.
76. *Sumathi R., Hendrickx M.* // *J. Phys. Chem. (A)*. 1999. Vol. 103. N 5. P. 585.
77. *Rozzak S., Balasubramanian K.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 254. N 3–4. P. 274. doi 10.1016/0009-2614(96)00287-4
78. *Schafer H., Florke U.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1981. Bd 478. H 7. S. 57. doi 10.1002/zaac.19814780707
79. *Schafer H., Florke U.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1981. Bd 479. H 8. S. 89. doi 10.1002/zaac.19814790810
80. *Schafer H.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1981. Bd 479. H 6. S. 105. doi 10.1002/zaac.19814790812
81. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, 1978–1984. Т. 1–4.
82. JANAF Thermochemical Tables / Ed. Nat. Bur. Stand. US, 1985.
83. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Т. 1–10.
84. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Панин А.И., Приходько И.В.* // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 4. С. 589; *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I., Prikhod'ko I.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 4. P. 778. doi 10.1134/S1070363216040034

## Inorganic Associates in A High-Temperature Vapors

S. I. Lopatin\* and S. M. Shugurov

*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: s.lopatin@spbu.ru*

Received February 21, 2019; revised February 21, 2019; accepted February 25, 2019

Experimental data and results of quantum chemical calculations on the structure and thermodynamic properties of inorganic associates in a high-temperature vapors were systematized. A criterion for thermal stability was proposed, and the dependences of the enthalpies of atomization of these compounds on the atomization enthalpies of the anion-forming fragment were revealed.

**Keywords:** high-temperature mass spectrometry, gas phase, inorganic associates, thermal stability, thermodynamic properties