

# ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ: XXIII.<sup>1</sup> АНТИМОНАТЫ СВИНЦА

© 2020 г. К. А. Емельянова, С. М. Шугуров, А. И. Панин, С. И. Лопатин\*

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 13 декабря 2019 г.  
После доработки 13 декабря 2019 г.  
Принято к печати 20 декабря 2019 г.

Изучены реакции газофазного синтеза антимоноатов свинца. Определены стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных солей  $\text{PbSbO}_2$  и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** высокотемпературная масс-спектрометрия, газообразные антимоноаты свинца, энтальпии образования и атомизации

**DOI:** 10.31857/S0044460X20030014

Газообразную соль кислородсодержащей кислоты можно считать продуктом взаимодействия двух оксидов, различающихся кислотно-основными свойствами. Предложен количественный критерий оценки кислотно-основных свойств оксидов, базирующийся на величинах электроотрицательности [2]. Согласно этому критерию,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  должен проявлять достаточно выраженные кислотные свойства и при образовании газообразных солей выполнять функцию анионообразующего оксида. Это подтверждается результатами изучения термодинамических свойств антимоноатов щелочных металлов [3]. Однако было установлено существование газообразных молибдатов и вольфраматов сурьмы  $\text{Sb}_2\text{XO}_6$ ,  $\text{Sb}_2\text{X}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Sb}_4\text{XO}_9$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) и  $\text{Sb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [4], что свидетельствует об амфотерности  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ .

В синтезе газообразных солей кислородсодержащих кислот  $\text{PbO}$  участвует в качестве катионообразующего оксида. К настоящему времени описано достаточно большое количество газообразных солей свинца [1], определены термодинамические свойства газообразных солей  $\text{PbAs}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_6$  и

$\text{PbSb}_2\text{O}_4$  [5]. В масс-спектрах пара над системами  $\text{PbO-As}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$  присутствовали ионы  $\text{PbAsO}_2^+$  и  $\text{PbSbO}_2^+$  соответственно. Измерив энергию появления иона  $\text{PbAsO}_2^+$  и сравнив ее величину с энергией ионизации  $\text{PbAsO}_2$ , полученной в результате квантово-химических расчетов, авторы работы [5] пришли к выводу, что ионы  $\text{PbAsO}_2^+$  и  $\text{PbSbO}_2^+$  являются продуктами диссоциативной ионизации молекул  $\text{PbAs}_2\text{O}_4$  и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  соответственно. Тем не менее, было высказано предположение, что по аналогии с  $\text{SnPO}_2$  [6] молекулы  $\text{PbAsO}_2$  и  $\text{PbSbO}_2$  могут быть термически устойчивыми. Для того чтобы синтезировать эти газообразные соли, необходимо создать условия сосуществования в паре оксидов  $\text{AsO}$  и  $\text{SbO}$  с  $\text{PbO}$  [2].

В масс-спектре пара над системой 80 мол%  $\text{PbO}$ –20 мол%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 1400–1425 К присутствовали ионы  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{PbO}^+$ ,  $\text{SbO}^+$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6^+$ ,  $\text{PbSbO}_2^+$ , и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4^+$ . Соотношение интенсивностей ионных токов зависело от времени испарения образца и от температуры.

После проведения трех серий экспериментов по испарению данной системы платиновый отсек пришел в негодность вследствие механического разрушения. Это связано, на наш взгляд, с тем,

<sup>1</sup> Сообщение XXII см. [1].

что, хотя платина и является инертной по отношению к оксидам свинца и сурьмы, термическая диссоциация последних приводит к образованию атомарных свинца и сурьмы, которые растворяются в платине, образуя легкоплавкие эвтектики и соединения [7, 8], и камеры разрушаются.

Для определения природы ионов в масс-спектре измерены их энергии появления, которые составили ( $\pm 0.3$  эВ): 7.6 ( $\text{Pb}^+$ ), 9.9 ( $\text{PbO}^+$ ), 9.2 ( $\text{Sb}_4\text{O}_6^+$ ), 12.2 ( $\text{PbSbO}_2^+$ ), и 9.5 эВ ( $\text{PbSb}_2\text{O}_4^+$ ). Энергию появления  $\text{SbO}^+$  не измеряли из-за низкой интенсивности ионного тока. При повышении температуры до 1480–1670 К интенсивности ионных токов  $\text{Sb}_4\text{O}_6^+$  и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4^+$  уменьшились до уровня фона, а в масс-спектре пара были обнаружены пики ионов  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{PbO}^+$ ,  $\text{SbO}^+$ , и  $\text{PbSbO}_2^+$ . Энергии появления ионов  $\text{Pb}^+$  и  $\text{PbO}^+$  не изменились, энергия появления иона  $\text{SbO}^+$  составила 8.2 эВ, а энергия появления иона  $\text{PbSbO}_2^+$  уменьшилась до 7.0 эВ.

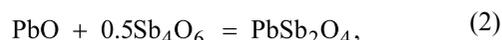
Энергии появления ионов  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{PbO}^+$  и  $\text{Sb}_4\text{O}_6^+$  в пределах погрешности измерений совпали с величинами энергий ионизации соответствующих молекул [9–11]. Энергия появления иона  $\text{PbSb}_2\text{O}_4^+$  равна энергии ионизации молекулы  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ , рассчитанной нами и в работе [5] квантово-химическими методами. Ион  $\text{PbSbO}_2^+$  при  $\sim 1400$  К образуется при диссоциативной ионизации молекулы  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  [5]. Анализ масс-спектров пара, величины энергий появления ионов свидетельствуют о том, что пар над системой 80 мол%  $\text{PbO}$ –20 мол%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  при  $\sim 1400$  К состоит из  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ,  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ , атомарного свинца и кислорода. Ионный ток  $\text{O}_2^+$  не фиксировали из-за большого фонового сигнала.

Отсутствие ионов  $\text{Sb}_4\text{O}_6^+$  и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4^+$  в масс-спектре пара в температурном интервале 1480–1670 К, соответствие энергии появления  $\text{SbO}^+$  энергии ионизации молекулы  $\text{SbO}$  [12] и значительное снижение энергии появления иона  $\text{PbSbO}_2^+$  – все это свидетельствует о том, что пар состоит из смеси  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SbO}$ ,  $\text{PbSbO}_2$  и кислорода. Рассчитанная нами методами квантовой химии энергия ионизации молекулы  $\text{PbSbO}_2$  – 6.9 эВ.

Парциальные давления молекулярных форм пара определили методом сравнения ионных токов (1), что позволило вычислить константы равновесия и энтальпии газофазных реакций (2), (3)

по уравнению (4). Необходимые для определения парциальных давлений сечения ионизации получены следующим образом: атомарные сечения ионизации взяты из работы [13], сечения ионизации молекул  $\text{PbO}$ ,  $\text{SbO}$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ,  $\text{PbSbO}_2$  и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  рассчитаны согласно рекомендациям, изложенным в работах [14, 15].

$$p_1 = \frac{p_2 I_1 T_1 \sigma_2 \gamma_2 a_2}{I_2 T_2 \sigma_1 \gamma_1 a_1}, \quad (1)$$



$$\Delta_r H^0(298) = T \Delta_r \Phi^0(T) - RT \ln K_p(T), \quad (4)$$

$$\Phi^0(T) = -\frac{G(T) - H(298)}{T}. \quad (5)$$

Здесь  $p$  – парциальное давление;  $I$  – интенсивность ионного тока;  $T$  – температура, К;  $\sigma$  – сечение ионизации;  $\gamma$  – эффективный коэффициент конверсии на первом электроде вторично-электронного умножителя;  $a$  – коэффициент, связанный с изотопным распределением элементов в ионах масс-спектра;  $\Delta_r H^0(298)$ ,  $\Delta_r H^0(T)$ ,  $\Delta G(T)$  и  $\Delta_r \Phi^0(T)$  – изменение энтальпии, энергии Гиббса и приведенной энергии Гиббса реакции при 298 К и  $T$  соответственно;  $R$  – газовая постоянная;  $K_p$  – константа равновесия реакции.

Необходимые для вычисления энтальпии реакций (2), (3) термодинамические функции газообразных  $\text{PbO}$  [16],  $\text{SbO}$  и  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  [17] известны, а для  $\text{PbSbO}_2$  и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  рассчитаны методом статистической термодинамики в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор. Необходимые молекулярные параметры и структуры газообразных оксидов были получены в результате квантово-химических расчетов (табл. 1, 2).

При теоретическом исследовании газообразных солей свинца для получения оптимальной геометрии и частоты нормальных колебаний выбраны метод DFT с гибридными функционалами M06 [18], TPSSh [19,20], PBE0 [21] и неэмпирический метод MP2 [22], реализованные практически во всех квантово-химических программах, использован программный комплекс Gaussian'16 [23]. Функционалы DFT включают ряд подгоночных параметров, и расчетные схемы такого рода не могут рассматриваться как полностью неэмпирические.

**Таблица 1.** Величины парциальных давлений и энтальпии реакции (2), рассчитанные по уравнениям (1) и (4) соответственно

T, К	$p_i \times 10^{-4}$ , атм			$\Delta_r H^0(298)$ , кДж
	PbO	Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	PbSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
1410	1.70	2.43	3.14	149.2
1405	1.82	2.42	3.51	148.9
1400	1.62	2.76	3.32	148.1
1401	1.62	2.42	3.10	148.2
1401	1.36	2.42	2.66	148.4
1403	1.30	1.55	1.84	147.6
1415	3.73	8.15	9.64	146.7
1408	6.25	6.37	10.33	141.9
1411	5.09	5.22	8.80	144.0
1415	6.48	5.82	11.60	144.4
1405	6.63	4.62	10.24	142.5
1410	6.06	4.70	7.58	140.7
1411	5.68	3.65	6.55	141.4
1407	3.71	2.95	3.91	141.0
1408	3.71	2.08	2.94	139.8
1411	3.13	1.74	1.89	138.1
1407	2.73	1.73	2.03	140.0
1423	8.10	3.68	6.91	139.5
1422	6.12	4.38	5.16	138.2
1421	5.13	1.75	3.28	140.2
1423	4.34	2.10	2.01	135.6
1422	2.76	1.40	1.41	139.0
1415	2.95	0.58	0.67	133.7
Среднее значение				142.5±3.8

Представляется разумным параллельно выполнять расчеты *ab initio* методом MP2, ставшим классическим. Следует подчеркнуть, что *ab initio* методы принадлежат области квантовой химии, существенно отличающейся от той, где развиваются методы DFT. Согласованность результатов, получаемых в рамках разных подходов, повышает надежность теоретических выводов о строении и свойствах исследуемых молекулярных систем. В качестве атомных базисов выбраны базисы высокого качества семейства def2-QZVPPD [24], включающие эффективные потенциалы остова для тяжелых атомов Pb и Sb.

Сначала выполняли расчеты равновесных геометрических конфигураций и частот нормальных колебаний основных электронных состояний оксидов PbO и SbO. В том и другом случае огранились расчетами основных состояний, так как первые возбужденные состояния этих молекул сравнительно далеки от основного. Основное состояние молекулы PbO  $^1\Sigma^+$ , экспериментально определенное межъядерное расстояние Pb–O 1.922 Å, частота колебания 721 см<sup>-1</sup> [25]. Рассчитанные расстояния в зависимости от используемого метода и базиса изменяются от 1.916 (DFT M06) до 1.931 Å (MP2). Методом M06 получено несколько большее

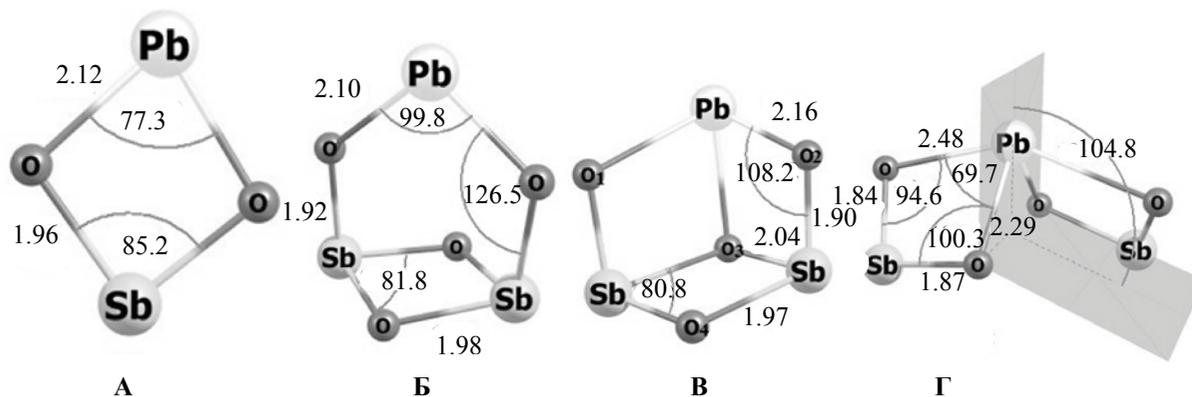
**Таблица 2.** Величины парциальных давлений и энтальпии реакции (3), рассчитанные по уравнениям (1) и (4) соответственно

$T, K$	$p_i \times 10^{-6}, \text{ атм}$			$-\Delta_r H^0(298), \text{ кДж}$
	PbO	SbO	PbSbO <sub>2</sub>	
1469	9.78	3.82	0.81	338.6
1470	7.61	2.97	0.82	344.9
1462	5.40	2.66	0.47	342.0
1469	4.34	2.29	0.41	346.2
1528	1.58	7.52	2.12	349.3
1519	1.46	7.47	2.11	348.3
1523	1.07	7.49	1.48	348.7
1523	7.32	5.29	0.85	350.8
1527	8.47	5.30	0.92	350.8
1523	5.07	4.40	0.70	355.4
1528	3.39	4.42	0.35	352.9
1554	5.74	8.09	0.36	344.4
1561	2.59	6.77	0.14	346.6
1488	2.68	6.99	4.13	343.0
1497	1.17	6.49	3.89	355.5
1485	8.91	6.97	1.28	341.5
1482	4.72	6.42	1.37	350.5
1512	8.37	15.84	2.09	344.2
1518	6.72	20.29	1.84	343.6
1516	5.67	20.81	1.22	339.8
1520	5.05	23.06	1.14	340.0
1521	2.95	23.08	0.70	340.9
1567	5.42	62.28	2.44	346.3
1576	4.36	62.64	2.36	350.6
1577	3.05	62.68	2.09	353.9
1593	2.20	63.32	1.47	356.9
1601	1.77	53.80	1.38	362.9
1602	1.18	52.10	0.93	363.6
1596	6.63	38.06	0.92	374.1
1667	1.84	126.50	1.73	368.2
Средняя величина				349.8±8.6

значение частоты ( $769 \text{ см}^{-1}$ ), чем методом MP2 ( $741 \text{ см}^{-1}$ ). Молекулярный терм основного состояния молекулы SbO <sup>2</sup>Π, экспериментальное межъядерное расстояние  $1.825 \text{ \AA}$ , частота колебания  $816 \text{ см}^{-1}$ . Для этой молекулы метод MP2 дает луч-

шие результаты: межъядерное расстояние  $1.827 \text{ \AA}$ , частота колебания  $812 \text{ см}^{-1}$ .

На поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного состояния молекулы PbSbO<sub>2</sub> найден единственный минимум, соответствующий цикли-


 Равновесные геометрические конфигурации молекул  $\text{PbSb}_2\text{O}_2$  (А) и  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  (Б–Г).

ческой структуре **A**, группа симметрии  $C_{2v}$  (см. рисунок). Симметрия волновой функции основного состояния  ${}^2B_1$ . На ППЭ молекулы  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  при расчетах методами DFT было обнаружено три минимума. Энергетически выгодной оказалась структура **B** симметрии  $C_s$ . Второй минимум расположен на  $\sim 5$  кДж выше, и ему соответствует волновая функция симметрии  ${}^1A_1$ . Структура **Г** симметрии  $C_2$  (форма бабочки, см. рисунок) расположена более чем на 200 кДж выше структуры **B**. Отметим, что *ab initio* расчеты методом MP2 характеризуют структуру **B** как переходное состояние (одна мнимая частота). Расчеты показывают, что атом свинца относительно свободно перемещается в плоскости  $\text{Pb}-\text{O}^3-\text{O}^4$  (**B**). При этом структура **B** переходит в зеркально отраженную структуру, проходя через структуру **B** симметрии  $C_{2v}$ . Рассчитанные разными методами значения энтальпий реакций (2), (3) приведены в табл. 3.

Квантово-химическое исследование механизма реакции (2) не проводилось; при 0 К продуктом этой реакции будут скорее всего различные изомеры молекулы  $\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{O}_8$ . Распад этих изомеров на две молекулы  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  может происходить при температуре эксперимента, что на данном этапе развития квантовой химии описать сложно, так

как расчеты равновесных геометрических изомеров всегда проводят при 0 К.

Несмотря на вышеуказанные проблемы, энтальпии реакций (2) и (3), рассчитанные различными квантово-химическими методами, хорошо согласуются с величинами, найденными экспериментально.

Комбинация полученных величин энтальпий реакций (2) и (3) и стандартных энтальпий образования (кДж/моль)  $\text{PbO}$  (68.1 [16]),  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  (–1215.5 [17]) и  $\text{SbO}$  (–103.5 [17]) позволила получить величины стандартных энтальпий образования газообразных  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  и  $\text{PbSbO}_2$  (–682 $\pm$ 4 и –385 $\pm$ 10 кДж/моль соответственно).

При вычислении парциальных давлений молекулярных форм пара сечения ионизации молекул рассчитываются по правилу аддитивности, при этом сечения ионизации, рассчитанные по правилу аддитивности, отличаются от полученных экспериментально [14, 15]. Сечения ионизации рассчитаны нами как по правилу аддитивности, так и согласно рекомендациям [14, 15]. Величины парциальных давлений, найденные двумя способами, различались между собой, однако погрешность, вносимая неопределенностью в сечениях ионизации

**Таблица 3.** Значения энтальпий реакций (2), (3), рассчитанные разными методами квантовой химии и найденные экспериментально

Реакция	$-\Delta_r H^0(0)$ , кДж/моль				эксперимент
	M06	TPSSh	PBE0	MP2	
$\text{PbO}({}^1\Sigma^+) + 0.5 \text{Sb}_4\text{O}_6({}^1A_1) = \text{PbSb}_2\text{O}_4(C_s, {}^1A')$	134	141	138	133	142 $\pm$ 4
$\text{PbO}({}^1\Sigma^+) + \text{SbO}({}^2\Pi) = \text{PbSbO}_2(C_{2v}, {}^1A_1)$	324	320	331	294	347 $\pm$ 9

ции при расчете энтальпий реакций (2) и (3), существенно меньше погрешности измерений.

В изокатионных рядах газообразных солей кислородсодержащих кислот энтальпия атомизации соли линейно зависит от энтальпии атомизации газообразного анионообразующего оксида [2]. В случае известной энтальпии образования (атомизации) анионообразующего оксида появляется возможность с высокой степенью достоверности оценивать энтальпию образования не изученной до сих пор соли. Найденная нами величина энтальпии образования  $\text{PbSbO}_2$  (газ) позволяет оценивать энтальпии образования газообразных солей свинца, а также энтальпию образования анионообразующего оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (газ), равную при 298 К  $-396$  кДж/моль.

Высказано предположение о возможности существования газообразного арсената свинца  $\text{PbAsO}_2$  [5]. Имеющиеся справочные данные по энтальпии образования  $\text{AsO}$  (газ) ( $-57.3$  кДж/моль) [17]) позволяют оценить величину энтальпии образования этой соли  $-364.3$  кДж/моль.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены с использованием масс-спектрометра MS-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Смесь оксидов  $\text{PbO}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  испаряли из sdвоенной одготемпературной эфффузионной камеры, нагреваемой электроннои бомбардировкой. Один отсек камеры, из которого проводили испарение образца, сделан из платины, а второй, куда помещали стандарт давления – из молибдена. Оба отсека помещали в молибденовый блок для минимизации температурных градиентов. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. В один отсек эфффузионной камеры загружали изучаемую смесь, во второй отсек помещали стандарт давления. Парциальные давления компонентов пара измеряли методом сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве стандарта давления [26].

Для установления молекулярного состава пара определяли энергии появления ионов масс-спектра методом исчезающего ионного тока, используя величину энергии ионизации серебра в качестве стандарта [7]. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара  $\text{CaF}_2$  [14].

Квантово-химические расчеты выполнены в Ресурсном центре «Компьютерный центр СПбГУ».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельянова К.А., Шугуров С.М., Панин А.И., Лопатин С.И. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1591; *Emelyanova K.A., Shugurov S.M., Panin A.I., Lopatin S.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 10. P. 2243. doi 10.1134/S1070363216100029
2. 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.
3. Лопатин С.И., Шугуров С.М. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 1061; *Shugurov S.M., Lopatin S.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 7. P. 1411. doi 10.1134/S1070363211070024
4. *Berezovskaya E., Milke E., Binnewies M.* // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. N 35. P. 10769. doi 10.1039/c2dt31058a
5. *Kunkel K., Milke E., Binnewies M.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. N 14. P. 5401. doi 10.1039/c3dt53202j
6. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Панин А.И., Емельянова К.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 881; *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I., Emelyanova K.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 6. P. 1351. doi 10.1134/S1070363215060018
7. *Lbibb R., Castanet R., Rais A.* // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 302. N 1–2. P. 155. doi 10.1016/S0925-8388(00)00616-2
8. *Itkin V.P., Alcock C.B.* // J. Phase Equilib. 1996. Vol. 17. N 4. P. 356 doi 10.1007/BF02665564
9. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
10. *Egdell R.G., Palmer M.H., Findlay R.H.* // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. N 5. P. 1314. doi 10.1021/ic50207a041
11. Семенов Г.А., Францева К.Е., Аурова О.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1983. Т. 26. № 1. С. 66.
12. Семенов Г.А. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 6. С. 1520.
13. Recent Development in Mass Spectrometry / Eds K. Ogata, T. Hayakawa. Baltimore: University Park Press, 1970. P. 814.
14. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnel D.* // Pure Appl. Chem. 2005. Vol. 77. N 4. P. 683. doi 10.1351/pac200577040683
15. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I., Vasil'eva E.A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol. 31. N 19. P. 1559. doi 10.1002/rcm.7931
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд. АН СССР, 1978–1984. Т. 1–4.

17. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure substances. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. 1885 p.
18. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // *Theor. Chem. Accounts.* 2008. Vol. 120. N 1–3. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
19. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91. N 14. P. 146401. doi 10.1103/PhysRevLett.91.146401
20. *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119. N 23. P. 12129; Erratum. 2004. Vol. 121. N 22. P. 11507(E). doi 10.1063/1.1626543
21. *Adamo C., Barone V.* // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
22. *Møller C., Plesset M.S.* // *Phys. Rev.* 1934. Vol. 46. N 5. P. 618.
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2010.
24. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. N 18. P. 3297. doi 10.1039/b508541a
25. NIST Chemistry Web Book, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2014. <http://webbook.nist.gov>.
26. *Paule R.C., Mandel J.* // *Pure Appl. Chem.* 1972. Vol. 31. N 3. P. 395. doi 10.1351/pac197231030395

## Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-Containing Acids: XXIII. Lead Antimonates

**K. A. Emelyanova, S. M. Shugurov, A. I. Panin, and S. I. Lopatin\***

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru*

Received December 13, 2019; revised December 13, 2019; accepted December 20, 2019

Reactions of gas-phase synthesis of lead antimonates were studied. Standard enthalpies of formation and atomization of gaseous  $\text{PbSbO}_2$  and  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  were determined.

**Keywords:** high-temperature mass spectrometry, gaseous lead antimonates, formation and atomization enthalpies