

УДК 546.273-31+546.27:537.563.2

ИОНИЗАЦИЯ ПАРА НАД СМЕСЬЮ ($B_2O_3 + B$) ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ B_2O_2 И BO

Н.В. Багаратьян, А.В. Макаров

(кафедра физической химии)

Методом электронного удара проведено изучение процессов ионизации пара над смесью $B_2O_3 + B$. Получены уточненные данные по величинам потенциалов ионизации молекул B_2O_2 и BO : $IP(B_2O_2) = 13,98 + 0,24$ эВ $IP(BO) = 13,64 \pm 0,28$ эВ.

Ранее в работе [1] при масс-спектрометрическом исследовании паров над оксидом бора был определен потенциал ионизации молекул B_2O_3 . Были проведены также измерения потенциалов ионизации молекул B_2O_2 , BO_2 и BO [1], однако низкая концентрация этих молекул привела к тому, что потенциалы ионизации были определены с недостаточно высокой точностью. Поэтому для уточнения величин потенциалов ионизации этих молекул необходимо проведение специальных дополнительных измерений с парами с высоким содержанием молекул B_2O_2 , BO_2 и BO . Для молекул B_2O_2 и BO такую возможность дает испарение оксида бора в восстановительных условиях, а

именно в смеси с бором, где, как ранее показал Инграм с сотр. [2], в паре преобладают молекулы B_2O_2 (содержание находящихся с ними в равновесии молекул BO также выше, чем в случае чистого оксида бора).

Работу проводили на масс-спектрометре "МИ-1201", переоборудованном для высокотемпературных исследований и определения потенциалов появления ионов. В качестве источника электронов использовали проволочный вольфрам-ренийевый катод. Позади катода расположен полцилиндрический отражатель, находящийся под потенциалом катода, который служит для фокусировки пучка электронов и ограждения области катода от заземленного



Кривые эффективности ионизации для ионов: 1 – $B_2O_3^+$ + фон, 2 – $B_2O_2^+$ + фон, 3, 4 – фон

корпуса ионного источника. С противоположной относительно катода стороны ионизационной камеры (анода) расположен приемник электронов. Ток приемника электронов составлял 10 – 15 мкА. Между катодом и анодом помещали два дополнительных электрода. Первый электрод (ускоряющий), положительный относительно катода, вытягивает электроны из электронного облака в прикатодной области и создает им ускорение в направлении анода. Второй электрод (задерживающий), отрицательный относительно катода, позволяет проводить оптимальную фокусировку электронного луча на входную щель камеры ионизации, а также удалять из электронного пучка медленные электроны и несколько увеличивать в распределении долю электронов с малым разбросом по энергии.

Измерение ионных токов проводили с помощью вторично-электронного умножителя “ВЭУ-4”. Запись кривых эффективности ионизации проводили на двухкоординатном самопишущем потенциометре. Смесь $B_2O_3(ж) + B(тв)$ испаряли из платиновой эффузионной ячейки, которая нагревалась радиационно; температуру измеряли с помощью Pt-PtRh (10% Rh) термопары. Подвижная заслонка, помещенная на пути молекулярного пучка, позволяла раз-

дельно регистрировать масс-спектр пара, истекающего из эффузионной ячейки, и фон прибора.

В настоящей работе в масс-спектре пара над смесью $B_2O_3 + B$ нами найдены те же ионы, что и в паре над чистой B_2O_3 , однако, как и ожидалось [2], основным ионом масс-спектра является уже не ион $B_2O_3^+$, а ион $B_2O_2^+$. Полученное ранее в работе [1] при испарении оксида бора соотношение интенсивностей ионов $B_2O_3^+ : B_2O_2^+ : BO^+$ составляет 100 : 3,45 : 2,18* (энергия ионизирующих электронов 30 эВ), причем показано, что ионы $B_2O_2^+$ и BO^+ являются в основном осколочными. В настоящей работе при температуре 1500 К и энергии ионизирующих электронов 70 эВ в масс-спектре пара над смесью $B_2O_3 + B$ нами получено соотношение интенсивностей ионов $B_2O_3^+ : B_2O_2^+ : BO^+ = 100 : 220 : 37$. Степень диссоциативной ионизации молекул B_2O_3 с образованием ионов $B_2O_2^+$ и BO^+ невелика, что видно из данных, полученных в [1]. Масс-спектр молекул B_2O_2 неизвестен, однако по аналогии с молекулами B_2O_3 вряд ли следует ожидать большой степени диссоциативной ионизации молекул B_2O_2 с образованием ионов BO^+ . Таким образом, полученный в настоящей работе масс-спектр, по-видимому, в основном соответствует соотношению молекулярных ионов.

Сняты кривые эффективности ионизации (КЭИ) для ионов $B_2O_3^+$, $B_2O_2^+$ и BO^+ . На двухкоординатном самописце для каждого иона каждый раз записывали по две КЭИ (при открытой и закрытой заслонке) в диапазоне энергий от 12 до 18 эВ (появление осколочных ионов $B_2O_2^+$ и BO^+ можно ожидать при энергии выше 18 эВ [1]). В качестве примера на рисунке приведены типичные КЭИ для ионов $B_2O_3^+$ и $B_2O_2^+$. Затем обе кривые сглаживали (с целью устранения шума) и из суммарной кривой (заслонка открыта) вычитали кривую фона (заслонка закрыта). Полученные таким способом кривые относятся к ионизации молекул B_2O_3 , B_2O_2 и BO . Эти кривые затем обрабатывали с целью получения потенциалов ионизации молекул B_2O_2 и BO . Кривую для ионов $B_2O_3^+$ использовали в качестве стандарта (потенциал ионизации B_2O_3 равен $13,54 \pm 0,15$ эВ [1]). В этом случае можно ожидать, что форма зависимостей сечений ионизации от энергии электронов для иона-стандарта и изучаемых ионов приблизительно одинакова и поэтому обработку КЭИ мы проводили методом экстраполированной разности Уоррена [3]. Получены следующие значения потенциалов ионизации молекул:

$$IP(B_2O_2) = 13,98 \pm 0,24 \text{ эВ}^{**},$$

$$IP(BO) = 13,64 \pm 0,28 \text{ эВ}^{**}.$$

* Проведено суммирование по изотопам.

** Суммарная погрешность включает 95%-й доверительный интервал воспроизводимости результатов и погрешность измерения потенциала ионизации иона-стандарта (число измерений в обоих случаях равно пяти).

Полученные в настоящей работе величины потенциалов ионизации молекул V_2O_2 и VO находятся в согласии с известными из литературы данными ($13,37 \pm 0,34$ [1], $14,0 \pm 0,5$ [4], $13,9 \pm 0,5$ эВ [5] (для V_2O_2); $13,5 \pm 0,3$ [1], $13,5 \pm 0,5$ [4], $13,3 \pm 0,5$ [5], $13,0 \pm 0,5$ [6], $13,2 \pm 0,2$ эВ [7] (для VO)).

Однако благодаря высокому содержанию в паре молекул V_2O_2 и VO выполненные в настоящей работе измерения являются более надежными. Интересно отметить, что во всех случаях потенциалы ионизации оказываются близки между собой и близки к потенциалу ионизации атома кислорода. Это указывает на сходство процессов ионизации (удаление электрона с несвязывающей орбитали).

Авторы благодарят докт. хим. наук Л.Н.Горохова за полезные советы и обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багаратьян Н.В., Никитин О.Т. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1979. 20. С. 53.
2. Inghram M.G., Porter R.F., Chupka W.A. // J. Chem. Phys. 1956. 25. P. 498.
3. Warren J.W. // Nature. 1950. 165. P.810.
4. Blackburn P.E., Buchler A., Stauffer J.L. // J. Phys. Chem. 1966. 70. P. 2469.
5. Asano M., Kou T. // J. Chem. Thermodynamics. 1988. 20. P. 1149.
6. Gingerich K.A., Pupp C. // J. Chem. Phys. 1971. 54. P. 3713.
7. Murad E., Hildenbrand D.L. // J. Chem. Phys. 1975. 63. P. 1133.

Поступила в редакцию 30. 05. 96

УДК 577.322.2

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЛОИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Шульцдин

(НИИ физико-химической биологии им. А.Н.Белозерского)

Использованы корреляции растворимости галоидов щелочноземельных металлов, энергии связей и разность масс элементов, образующих соль. Как и в случае галоидов щелочных металлов, растворение происходит в два этапа: 1) взаимодействие протона воды с атомом галогена, 2) взаимодействие атома металла с молекулой воды. Различия в растворении состоят в преимущественном значении первого этапа для галоидов щелочных металлов и второго – для галоидов щелочноземельных металлов. Сделан вывод о целесообразности использования разности масс элементов соли для анализа растворимости.

Ранее [1] при анализе растворимости галогенидов щелочных металлов (ГЦМ) были установлены корреляции между величинами энергии образования солей ΔH^0_{298} , их растворимостью и разностью масс элементов солей ΔM_{A-K} . На их основе были определены два этапа в растворении солей: 1) реакция галоидного аниона с протоном воды; 2) взаимодействие катиона металла с дипольной молекулой воды. Напомним, что по разности масс элементов соли можно судить о степени ионности связи соединения. Представляется естественным использовать этот метод и для анализа растворимости галогенидов щелочноземельных металлов (ГЦЗМ): Mg, Ca, Sr и Ba. Ниже излагаются результаты такого анализа.

Значения теплоты образования соединений ΔH^0_{298} , растворимости солей и величины разности масс элементов ΔM_{A-K} приведены в табл. 1 - 3. В последней приведены разности масс ($1\Gamma - 0,5 Me$). Естественны некоторые различия в растворимости солей и энергии их образования в различных источниках. Растворимость галогенидов бериллия известна для фторида и хлорида лишь при 19° . Поэтому соли бериллия из анализа растворимости исключены. Использована лишь теплота образования его галогенидов. Фториды остальных щелочноземельных металлов практически нерастворимы и также не могут служить объектом анализа. Взаимозависимости теплот образования солей, их растворимости и разности масс