

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. И. ИОНОВ

**ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ХЛОРА, БРОМА
И ИОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАКАЛЕННОГО ВОЛЬФРАМА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 31 V 1940)

Опытами Гендрикса, Фипса и Копли⁽¹⁾, Джонсона и Фипса⁽²⁾, а также Стародубцева⁽³⁾ было показано, что при попадании молекул щелочно-галогидных солей (KCl, NaCl и др.) на поверхность накаленного вольфрама наблюдается образование положительных ионов щелочного металла. Гендрикс и др.^(1,2) установили, что при температурах вольфрамовой нити, больших 1800°K, в случае солей Na и K число образующихся положительных ионов изменяется с температурой согласно известной формуле Саха-Лангмюра для вероятности ионизации свободных атомов щелочных металлов, испаряющихся с накаленной металлической поверхности. Этот результат свидетельствует о том, что молекулы щелочно-галогидных солей диссоциируют на поверхности вольфрама, причем часть образующихся атомов щелочного металла испаряется затем в виде положительных ионов.

Естественно предположить, что атомы галоида, образовавшиеся на поверхности в результате диссоциации молекул соли, также будут частично испаряться в виде ионов, но ионов отрицательных, так как атомы галоидов обладают «средством» к электрону, побуждающим их захватывать электрон из металла.

Термодинамическое рассмотрение, аналогичное тому, которое применяется для вывода формулы Саха-Лангмюра, позволяет вычислить вероятность испарения атома галоида в виде отрицательного иона. Для отношения числа положительных ионов ν_+ щелочного металла к числу отрицательных ионов ν_- галоида, испаряющихся за одно и то же время с накаленной поверхности, получается следующая формула:

$$\frac{\nu_+}{\nu_-} = \frac{1 + 4 \exp. \frac{(\varphi - S) \varepsilon}{kT}}{1 + 2 \exp. \frac{(I - \varphi) \varepsilon}{kT}}, \quad (1)$$

где φ —работа выхода поверхности, I —потенциал ионизации атома щелочного металла и S —энергия электронного средства атома галоида.

Ниже описаны опыты, поставленные со специальной целью обнаружить существование такой поверхностной ионизации с образованием отрицательных ионов галоидов. Исследованию были подвергнуты щелочно-галогидные соли: KCl, RbCl, KBr, RbBr и KI. Заставляя пучок молекул этих солей

падать на накалившую поверхность вольфрама, удалось, действительно, наряду с образованием положительных ионов наблюдать также появление ионов отрицательных. Кроме того, измеряя относительное число положительных ионов щелочного металла и отрицательных ионов галоида, оказалось возможным определить при помощи формулы (1) энергию электронного сродства атома галоида.

В вакуумном приборе создавался пучок молекул щелочно-галоидной соли нагреванием этой соли в кварцевой печи. Через узкую щель пучок молекул падал на накаливаемую вольфрамовую нить. Образующиеся у поверхности нити ионы вытягивались электрическим полем и в виде неширокого пучка попадали в отверстие приемника (фарадеева цилиндра), удаленного от нити на расстояние 12 см. Меняя направление электрического поля, можно было оттягивать от нити или положительные ионы или отрицательные ионы вместе с электронами, испускаемыми нитью. В последнем случае для того, чтобы отделить отрицательные ионы от электронов и не дать электронам возможности попасть в приемник, в пространстве между нитью и приемником создавалось достаточно сильное магнитное поле. Как показали специальные опыты, электроны этим магнитным полем полностью отбивались, ионы же сколько-нибудь заметно не отклонялись. Электростатическая фокусировка позволяла вытягивать в приемник через сравнительно узкие щели до 30% от всего числа положительных ионов, образовавшихся на поверхности нити.

При температурах нити от 2 270 до 2 630° К удалось наблюдать устойчивый отрицательный ток на приемник, появлявшийся только при открывании заслонки у печи, создававшей молекулярный пучок, и сразу же исчезающий при закрывании этой заслонки. При применявшихся плотностях молекулярного пучка соли этот отрицательный ток был порядка 10^{-9} А; величина его возрастала с увеличением температуры вольфрамовой нити. Этот ток следует, очевидно, приписать отрицательным ионам галоида, образовавшимся при взаимодействии молекул щелочно-галоидной соли с поверхностью нити.

Для того чтобы определить отношение числа положительных ионов щелочного металла к числу отрицательных ионов галоида, был произведен ряд чередовавшихся последовательных измерений положительного и отрицательного токов на приемник при постоянстве всех остальных условий опыта. Такие измерения были произведены с солями KCl, RbCl, KBr, RbBr и KJ для нескольких температур вольфрамовой нити в интервале от 2 630 до 2 270° К.

Для определения из полученных значений $\frac{\nu_+}{\nu_-}$ энергии электронного сродства S атомов галоида [по формуле (1)] необходимо знать работу выхода ϕ поверхности, на которой происходит ионизация (при этом работу выхода «активной» части поверхности, в том случае, если она частично покрыта адсорбированными атомами). При тех высоких температурах нити, при которых производились измерения, электронная эмиссия нити не изменялась при открывании и закрывании заслонки печи, создающей молекулярный пучок, свидетельствуя о том, что если и имелись «активные» пятна на поверхности, то их площадь была незначительна. Кроме того в исследуемом интервале температур нити работа выхода таких «активных» пятен должна быть больше работы выхода чистого вольфрама. По этим причинам влияние «активных» мест на образование отрицательных ионов галоида не может быть значительным. Наличие этих пятен не должно также влиять заметным образом на образование положительных ионов калия и рубидия, так как эти элементы почти полностью ионизируются и на чистом вольфраме.

По этим причинам для вычисления энергии электронного средства хлора, брома и иода по формуле (1) как в числителе, так и знаменателе была взята работа выхода чистого вольфрама $\varphi = 4,52$ электрон-вольт.

Значение энергии электронного средства хлора, определенное по ионизации KCl и RbCl, получилось равным соответственно 3,71 и 3,78 электрон-вольт; электронное средство атома брома, определенное по ионизации KBr и RbBr, в обоих случаях оказалось равным 3,64 электрон-вольт, иода (по ионизации KI)—3,31 электрон-вольт.

Выражаю благодарность В. М. Дукельскому за руководство настоящей работой.

Электрофизический отдел Физического института
Ленинградского государственного университета

Поступило
4 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Hendricks, Phipps a. Copley, Journ. Chem. Phys., 5, 868 (1937).
² Johnson a. Phipps, Journ. Chem. Phys., 5, 1039 (1939). ³ Стародубцев, диссертация (1938).