

Член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ

СРОДСТВО МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА К ЭЛЕКТРОНУ

Попытки определения этой важной величины дали противоречивые результаты. Из опытов с медленными электронами Брэдбури (1) нашел для сродства молекулы кислорода к электрону $E_{O_2} = 3$ ккал. Исследования Лёба (2) привели к значению 8 ккал. Косвенным путем, из кругового процесса с радикалом HO_2 Вейсс (3) получил в 1935 г. 62 ккал.; в 1946 г. этот автор приводит как наиболее вероятное значение $E_{O_2} = 69 \pm 12$ ккал. (4).

Другой основой для определения сродства молекулы кислорода к электрону могут служить новые данные о высшем окисле калия, имеющем структуру $K^+O_2^-$ с ионом O_2^- (5). Из энергии решетки KO_2 нами было найдено в 1940 г. предварительное значение $E_{O_2} = 18$ ккал. (6). В настоящей работе дается более полная трактовка энергий решеток KO_2 , RbO_2 и CsO_2 , в которых ион O_2^- можно рассматривать как вытянутый эллипсоид вращения с точечным зарядом в центре (7). Подобная частица представляет собой электрический квадруполь, потенциал которого был принят нами во внимание при вычислении энергий решеток. Исходным пунктом нашего расчета служит уравнение

$$U = N_A [- (A_{r_0} e^2/r + C/r^6 + D/r^3) + B(r)], \quad (1)$$

отличающееся от теории Борна и Майера наличием члена D/r^3 , который соответствует взаимодействию квадруполя иона O_2^- с точечными зарядами окружающих ионов. Этот член, учитывающий отклонение иона O_2^- от сферической симметрии, дает некоторое дополнительное притяжение *.

а) Электростатическая энергия. KO_2 , RbO_2 и CsO_2 обладают тетрагональными решетками типа карбида кальция (7). Константа Маделунга для этих решеток была недавно определена Казарновской (8) по методу Эвальда как функция параметра $\gamma = c/a$. В табл. 1 приведены параметры решеток и найденные значения константы Маделунга A_{r_0} и электростатической энергии на моль кристалла.

б) Ван-дер Ваальсовы силы. Энергия этих сил на моль кристалла составляет

$$E_v = - \frac{N_A}{r_0^6} \left[S_v a_{12} + S'_v \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \right]. \quad (2)$$

В (2) a_{12} , a_{11} , a_{22} обозначают коэффициенты при $1/r^6$ в уравнении Слэйтера и Кирквуда (9) для ионных пар трех видов: $+-$, $++$ и $--$. S_v — это сумма выражений $1/R_i^6$ по всем ионам противоположного знака, где R_i — расстояния между данным ионом и i -м ионом в

* Взаимодействием между квадруполями, равно как и энергией нулевой точки мы здесь пренебрегаем.

решетке, отнесенные к $r_0=1$; S'_v — подобная сумма по всем ионам одного и того же знака. Численные значения этих быстро сходящихся выражений были найдены простым суммированием. В табл. 1 приведены полученные результаты.

Таблица 1

Вещество	KO ₂	RbO ₂	CsO ₂
Тип решетки	CaC ₂	CaC ₂	CaC ₂
$a \cdot 10^8$ см	5,70	6,00	6,28
$c \cdot 10^8$ см	6,72	7,03	7,24
$\gamma = c/a$	1,178	1,172	1,153
$r_0 \cdot 10^8$ см	2,55	3,00	3,14
Константа Маделунга A_{r_0}	1,676	1,677	1,683
$\alpha M^+ \cdot 10^{24}$ см ³	0,89	1,49	2,57
$\alpha^- \cdot 10^{24}$ см ³	2,56 ⁽¹¹⁾	2,56	2,55
$a_{12} \cdot 10^{60}$ эрг. см ⁶	74,3	109,1	163,0
$a_{11} \cdot 10^{60}$ »	29,7	64,4	145,8
$a_{22} \cdot 10^{60}$ »	184,8	184,8	184,8
Sv	5,107	5,148	5,242
S'_v	1,282	1,274	1,314
Sq	-1,454	-1,423	-1,312
$r M^+ \cdot 10^8$ см	1,33	1,48	1,62
$r O_2^-$ (малая полуось эллипсоида) $\cdot 10^8$ см	1,52	1,52	1,52
$\rho \cdot 10^8$ см	0,478	0,478	0,478
r_0/ρ	5,96	6,28	6,57
Эл. стат. энергия (ккал./моль)	195,1	183,5	177,9
Энергия Ван-дер-Ваальс. сил (ккал./моль)	13,7	14,5	16,5
Энергия квадруполь (ккал./моль)	6,5	5,5	4,4
Энергия отталкивания (ккал./моль)	-43,7	-43,9	-42,2
Энергия решетки (ккал./моль)	168,0	161,6	156,6
$Q MO_2$ (ккал./моль)	67,1 ⁽¹²⁾	68,8 ⁽¹³⁾	70,7 ⁽¹³⁾
SM »	21,5 ⁽¹⁴⁾	20,5 ⁽¹⁴⁾	1,8 ⁽¹⁴⁾
JM »	99,6 ⁽¹⁵⁾	95,9 ⁽¹⁵⁾	89,4 ⁽¹⁵⁾
E »	20,6	23,6	22,3

в) Потенциал квадрупольного момента иона O_2^- *. Этот ион рассматривается как вытянутый эллипсоид вращения ($a = 2,03 \text{ \AA}$; $b = 1,52 \text{ \AA}$) (7) с палочным квадруполем в центре. Ввиду трудности определения квадрупольных моментов мы оценили верхний и нижний пределы этой величины для иона $O_2^- (Q_M)$ с тем, чтобы установить, в какой мере потенциал квадрупольного момента влияет на значения искомых энергий решеток. В качестве далекого верхнего предела можно взять данные Дебая и Кеезона (1921 г.) для квадрупольного момента молекулы кислорода — в среднем $5,7 \cdot 10^{-26}$, которые заведомо преувеличены **. Нижний предел дается известным квадрупольным моментом молекулы водорода $Q_H = 0,27 \cdot 10^{-26}$ (10). Мы провели расчет энергии квадрупольного момента для верхнего и нижнего пределов и для среднего значения момента $Q_M = 3 \cdot 10^{-26}$.

Взаимная потенциальная энергия квадрупольного момента Q_M и заряда $\pm e$ выражается уравнением $\epsilon_q = \pm e Q_M (3 \cos^2 \theta - 1) / 2r^3$, где r — расстояние заряда e от центра эллипсоида, θ — угол вектора r с осью вращения. Для энергии квадрупольного момента на моль кристалла получаем

$$E_q = \frac{N_A e Q_M}{2r_0^3} \sum \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{R_i^3} = \frac{N_A e Q_M}{2r_0^3} S_q \quad (3)$$

В (3) S_q — сумма выражений $(3 \cos^2 \theta - 1) / R_i^3$ по всем ионам, где R_i — расстояния между данным ионом O_2^- и i -м ионом в решетке, отнесенные к $r_0=1$. Численные значения S_q были найдены простым суммированием с учетом ближайших 124 соседей вокруг иона O_2^- . Из полученных значений E_q и последующего расчета сил отталкивания вытекает, что доля потенциала квадрупольного момента в энергии решеток составляет максимум 2,5—4 ккал. В данных табл. 1 и в дальнейшем для квадрупольного момента иона O_2^- берется среднее значение $3 \cdot 10^{-26}$ ***. При этом погрешность в энергии решеток, про-

* Приношу искреннюю благодарность И. Е. Тамму за обсуждение этого раздела.

** Для квадрупольного момента молекулы водорода Дебай и Кеезон нашли $2,14 \cdot 10^{-26}$ и $2,03 \cdot 10^{-26}$, в то время как с помощью новой квантовой механики Маргенау (10) получил гораздо меньшее значение $0,27 \cdot 10^{-26}$.

*** Истинное значение квадрупольного момента иона O_2^- лежит, вероятно, ближе к $1 \cdot 10^{-26}$.

истекающая от приближенной оценки потенциала квадрупольного момента иона O_2^- , не превышает 1—2 ккал.

г) Силы отталкивания и энергия решетки. Потенциал сил отталкивания между двумя ионами 1 и 2 выражается уравнением $\Phi(r)_{от1} = c_{12} b e^{(r_1+r_2-r)/\rho}$, где b и ρ суть константы, которые надлежит определить; r_1 и r_2 — длины, приблизительно равные эмпирическим ионным радиусам; c_{12} дает зависимость сил отталкивания от знака заряда ионов. В нашем случае $c_{+-} = c_0 = 1,05$; $c_{++} = c_1 = 1,25$; $c_{--} = c_2 = 0,85$. В выражение для потенциала сил отталкивания на молекулу кристалла $B(r)$ приходится ввести три члена, учитывающих взаимодействие взятого иона с соседями на расстоянии r_0 (4 иона), γr_0 (2 иона) и $a r_0 = \sqrt{2} r_0$ (4 иона). После некоторых преобразований получаем:

$$B(r) = b e^{(r_1+r_2)/\rho} [4c_0 e^{-r/\rho} + 2c_0 e^{-\gamma r/\rho} + 2c_2 (1 + c_1/c_2 e^{-2\delta/r}) e^{\delta/\rho - a r/\rho}]. \quad (4)$$

Здесь $\delta = r_2 - r_1$; $r = r_0$. Для дальнейшего расчета величины r_0/ρ используются термодинамические уравнения $dU/dV (V=V_0) = 0$ и $d^2U/dV^2 (V=V_0) = 1/\beta V$, которые приводятся к форме $r_0 d\Phi(r_0)/dr = 0$ и $r_0^2 d^2\Phi(r_0)/dr^2 = 9V/N_A \beta$, где $\Phi(r_0)$ — энергия решетки на одну молекулу, V — молекулярный объем, β — сжимаемость кристалла. Обозначим потенциал сил притяжения (на одну молекулу) через $A(r)$; тогда $\Phi(r) = A(r) + B(r)$; $-r_0 dB(r_0)/dr = r_0 dA(r_0)/dr = \tau$; $r_0^2 d^2B(r_0)/dr^2 = 9V/N_A \beta - r_0^2 d^2A(r_0)/dr^2 = \sigma$. Комбинируя последние два уравнения с (4), находим:

$$\frac{1 + 0,5\gamma e^{r_0/\rho(1-\gamma)} + 0,5ac_2/c_0(1 + c_1/c_2 e^{-2\delta/\rho}) e^{(\delta/r_0+1-a)r_0/\rho}}{1 + 0,5\gamma^2 e^{r_0/\rho(1-\gamma)} + 0,5a^2c_2/c_0(1 + c_1/c_2 e^{-2\delta/\rho}) e^{(\delta/r_0+1-a)r_0/\rho}} = \frac{r_0 \cdot \tau}{\rho \cdot \sigma}. \quad (5)$$

Вводя в (5) сокращения и численные значения применительно к KO_2 : $r_0/\rho \cdot \tau/\sigma = x$; $(\delta/r_0 + 1 - a) = l$; $(1 - \gamma)\sigma/\tau = m$; $V = 32,9$ (11); $\beta = 8,4 \cdot 10^{-12}$ *; $\gamma = 1,178$; $\delta = 0,2 \cdot 10^{-8}$; $\sigma/\tau = 6,35$ **; $1 + c_1/c_2 e^{-2\delta/\rho} = 1 + 1,471 e^{-0,891x}$; $l = -2,184$; $m = -1,130$, имеем:

$$\frac{1 + 0,589 e^{-1,13x} + 0,572 e^{-2,184x} + 0,841 e^{-3,075x}}{1 + 0,694 e^{-1,13x} + 0,810 e^{-2,184x} + 1,191 e^{-3,075x}} = x. \quad (6)$$

Графическое решение этого уравнения дает $x = 0,939$. Отсюда получаем $r_0/\rho = 5,963$ и $\rho = 0,478$ Å. Так как для кристаллов одного и того же типа величина ρ остается практически постоянной, то найденное значение действительно также для RbO_2 и CsO_2 .

Элиминируя константу b из (4) и подставляя выражение для $B(r)$ в (1), получаем окончательное уравнение энергии решетки на моль кристалла:

$$U = N_A [-(A_r e^2/r_0 + C/r_0^6 + D/r_0^3) + (1-k) e/r_0 (A_r e^2/r_0 + 6C/r_0^6 + 3D/r_0^3)]. \quad (7)$$

где

$$k = \frac{c_0(\gamma - 1) e^{-(\gamma-1)r_0/\rho} + (a-1)c_2(1 + c_1/c_2 e^{-2\delta/\rho}) e^{(\delta/r_0+1-a)r_0/\rho}}{2e_0 + \gamma e^{-(\gamma-1)r_0/\rho} + ac_2(1 + c_1/c_2 e^{-2\delta/\rho}) e^{(\delta/r_0+1-a)r_0/\rho}} \quad (8)$$

* Оценки сжимаемости KO_2 из температуры плавления (380°), из энтропии (~ 31 кал./град) и из теплоемкости ($C_p = 19,6$ кал./град) дали в среднем $\beta_{KO_2} = (8,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-12}$.

** $\tau = A_r e^2/r_0 + 6C/r_0^6 + 3D/r_0^3 = 2,062 \cdot 10^{-11}$ эргов; $\sigma = (2A_r e^2/r_0 + 42C/r_0^6 + 12D/r_0^3) + 9V/N_A \beta = 13,09 \cdot 10^{-11}$ эргов; $\sigma/\tau = 6,35$.

$$C = S_v a_{12} + S'_v \frac{a_{11} + a_{22}}{2}; \quad D = -\frac{eQ_M}{2} S_q. \quad (9)$$

Для коэффициента $(1 - k)$ расчет дал 0,950 (KO_2); 0,954 (RbO_2) и 0,956 (CsO_2). Константа ρ была найдена равной $0,478 \cdot 10^{-8}$ см. В уравнении (7) все величины теперь известны или могут быть легко вычислены из предыдущего. В табл. 1 содержатся полученные значения энергии решеток. Применение цикла Борн-Габеры далее дает $E_{\text{O}_2} = Q_{\text{MO}_2} + S_M + J_M - U_{\text{MO}_2}$. Исползованные данные и найденные значения E_{O_2} в ккал. на моль приведены в конце табл. 1. Среднее значение E_{O_2} составляет $22,2 \pm 1,5$ ккал. Возможная погрешность навряд ли превысит 10 ккал.* и мы имеем округленно $E_{\text{O}_2} = 22 \pm 10$ ккал.

Этот результат может быть проверен еще другим способом. Между сродством к электрону молекулы X_2 и атома X (E_{X_2} ; E_X) и энергиями диссоциации D_{X_2} и $D_{X_2^-}$ существует простое соотношение (16):

$$E_{X_2} = E_X - (D_{X_2} - D_{X_2^-}). \quad (10)$$

Для кислорода $E_0 = 50 \pm 5$ ккал. (17), $D_{\text{O}_2} = 118$ ккал. и надлежит оценить только $D_{\text{O}_2^-}$. Это возможно с помощью правила Герцберга, согласно которому энергия связи в ионе O_2^- с тремя (избыточными) связывающими электронами (11) должна составить примерно 3/4 от энергии связи в молекуле O_2 , имеющей четыре связывающих электрона. Отсюда в согласии с предыдущим

$$E_{\text{O}_2} = 50 - \frac{1}{4} \cdot 118 = 20,5 \text{ ккал.} \quad (11)$$

Отклонение данных Вейсса ($E_{\text{O}_2} = 62$ ккал. (3) и 69 ккал. (4)) вызвано прежде всего произвольной оценкой им размеров и энергии гидратации иона O_2^{2-} . Использование для суммы энергий гидратации ($W_{\text{H}^+} + W_{\text{O}_2^-}$) более правильного значения 352 ккал., вместо 306 ккал. у Вейсса дает $E_{\text{O}_2} = 16$ ккал.

Наиболее вероятным значением сродства молекулы кислорода к электрону является найденное из энергии решеток

$$E_{\text{O}_2} = 22 \pm 10 \text{ ккал.,}$$

что подтверждается и другими методами.

Лаборатория неорганической химии
Физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступило
15 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Bradbury, J. Chem. Phys., 2, 827 (1934). ² Loeb, Phys. Rev., 48, 684 (1935).
³ J. Weiss, Trans. Farad. Soc., 31, 966 (1935). ⁴ J. Weiss, ibid., 42, 133 (1946).
⁵ E. Neumann, J. Chem. Phys., 2, 31 (1934); В. Касаточкин и В. Котов, ЖФХ, 8, 620 (1936). ⁶ И. Казарновский, ЖФХ, 13, 320 (1940). ⁷ A. Helms и W. Klemm, Z. anorg. u. allg. Chem., 242, 201 (1939). ⁸ Л. Казарновская, ЖФХ, 20, 1403 (1946). ⁹ Slater and Kirkwood, Phys. Rev., 31, 682 (1931).
¹⁰ Margenau, ibid., 64, 131 (1943). ¹¹ И. Казарновский и С. Райхштейн, ЖФХ, 21, 245 (1947). ¹² R. de Forcaud, C. R., 158, 991 (1914). ¹³ R. de Forcaud, C. R., 150, 399 (1910). ¹⁴ K. Kelley, Bureau of Mines, USA, Bull. 383 (1935).
¹⁵ Bichowsky and Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, N. Y., 1936. ¹⁶ H. Massey, Negative Ions, Cambridge, 1938. ¹⁷ Lozier, Phys. Rev., 46, 268 (1934). ¹⁸ Latimer, Pitzer and Slansky, J. Chem. Phys., 7, 108 (1939).
¹⁹ Я. Сыркин и М. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 189.

* Большая часть погрешности при расчете U_{MO_2} падает на энергию отталкивания.

** На это указывают также Я. Сыркин и М. Дяткина (19).