

В. М. ДУКЕЛЬСКИЙ, Э. Я. ЗАНДБЕРГ и Н. И. ИОНОВ

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 6 VII 1949)

Исследуя состав ионов, образующихся в газовом разряде в парах LiCl, NaJ и KJ, мы обнаружили существование в разряде отрицательных ионов лития, натрия и калия (1). Тогда же нами были предприняты поиски отрицательных ионов рубидия, которые не дали, однако, вполне надежных результатов. Теперь мы произвели тщательное масс-спектроскопическое исследование ионов, образующихся в разряде в парах RbCl и CsCl. При этом нам удалось установить существование отрицательных ионов рубидия и цезия, которые, насколько нам известно, до сих пор еще никем не наблюдались.

Метод исследования не отличался от описанного в сообщении (1). Источником ионов служил разряд низкого давления с накаленным катодом в парах RbCl и CsCl. Ионы вытягивались из разряда в вакуум, ускорялись до энергии 1350 эв и анализировались с помощью магнитного масс-спектрометра с отклонением на 180°. Расчетная разрешающая сила масс-спектрометра была около 100; ионные токи измерялись ламповым электрометром чувствительностью $\sim 6 \cdot 10^{-14}$ а на 1 деление шкалы.

Определение масс, соответствующих всем линиям в спектрах отрицательных ионов, производилось по наиболее интенсивной линии Cl^{35} .

Таблица 1

Таблица 2

RbCl		CsCl	
Измеренное значение массы	Род иона	Измеренное значение массы	Род иона
35,0	Cl^{35}	35,0	Cl^{35}
37,1	Cl^{37}	36,9	Cl^{37}
70,1	$\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{85}$	70	$\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{85}$
72,1	$\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{87}$	72	$\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{87}$
74,0	$\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{87}$	74	$\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{87}$
85,0	Rb^{85}	133	Cs^{133}
87,1	Rb^{87}	168	$\text{Cs}^{133}\text{Cl}^{35}$
120	$\text{Rb}^{85}\text{Cl}^{35}$	169	$\text{Cs}^{133}\text{Cl}^{37}$
122	$\text{Rb}^{85}\text{Cl}^{87} + \text{Rb}^{87}\text{Cl}^{35}$	202	$\text{Cs}^{133}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$
124	$\text{Rb}^{87}\text{Cl}^{87}$	205	$\text{Cs}^{133}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$
155	$\text{Rb}^{85}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$	206	$\text{Cl}^{133}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37}$
157	$\text{Rb}^{85}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{87} + \text{Rb}^{87}\text{Cl}^{85}\text{Cl}^{35}$		
159	$\text{Rb}^{85}\text{Cl}^{87}\text{Cl}^{87} + \text{Rb}^{87}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$		
162	$\text{Rb}^{87}\text{Cl}^{87}\text{Cl}^{87}$		

В спектрах отрицательных ионов, полученных из разряда в парах RbCl и CsCl, были обнаружены массовые линии, приведенные в табл. 1 и 2.

Относительная интенсивность линий в спектрах отрицательных ионов, вытягиваемых из разряда в парах щелочно-галогидных солей, сильно зависит от режима разряда. В режиме, применявшемся нами при исследовании спектра RbCl, интенсивность линии Rb⁸⁵ составляла ~ 0,01 интенсивности линии Cl³⁵ и была одного порядка с интенсивностью линии молекулярного иона (Cl³⁵ Cl³⁵)⁻.

В спектре отрицательных ионов, полученных с CsCl в использованном нами режиме разряда, интенсивность линии Cs⁻ составляла около 0,05 интенсивности линии Cl³⁵ и превышала интенсивность линий Cl₂⁻.

Интенсивность линий типа RbCl⁻ была одного порядка с интенсивностью атомных линий Rb⁻. Линии CsCl⁻ были в несколько раз слабее атомной линии Cs⁻.

Следует отметить наличие в исследованных нами спектрах отрицательных молекулярных ионов типа RbCl₂⁻ и CsCl₂⁻. Вероятно, эти ионы образуются в разряде путем присоединения нейтральной щелочно-галогидной молекулы к атомному отрицательному иону Cl⁻. Интенсивность линий, соответствующих ионам этого типа, сравнима с интенсивностью линий RbCl⁻ и CsCl⁻.

Прибор, которым мы пользовались, не был предназначен для точного измерения изотопического состава; интенсивность массовых линий определялась по ионному току в максимуме линии. Однако в обоих исследованных нами спектрах отрицательных ионов мы получили качественно правильные соотношения между интенсивностью линий, соответствующих различным изотопам рубидия и хлора (например, Rb⁸⁵/Rb⁸⁷ = 2,5 вместо 2,7 по табличным данным).

Нами были исследованы также спектры положительных ионов, возникающих в разряде в парах RbCl и CsCl. В этих спектрах следует отметить, наличие ионов типа RbCl₂⁺, Rb₂Cl⁺ и Cs₂Cl⁺ во всех возможных изотопических комбинациях; подобные молекулярные ионы наблюдались ранее одним из нас при изучении ионизации молекул щелочно-галогидных солей электронами (2).

Обнаружение отрицательных ионов Rb и Cs показывает, что атомы всех щелочных металлов обладают электронным сродством. Объяснение этого факта можно видеть в следующем. Отрицательные ионы щелочных металлов должны образовываться путем включения добавочного электрона во внешнюю часть электронной оболочки, состоящей у этих атомов из одного s-электрона. Присоединение второго электрона приводит к образованию пары эквивалентных s-электронов; этот процесс, повидимому, связан с уменьшением энергии, чем и объясняется существование устойчивых отрицательных ионов щелочных металлов.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов, ДАН, 62, 323 (1948). ² Н. И. Ионов, ДАН, 59, 467 (1948).