

В. М. ДУКЕЛЬСКИЙ и Э. Я. ЗАНДБЕРГ

## ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ МЫШЬЯКА, ФОСФОРА, СЕРЫ И ТАЛЛИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 5 VII 1952)

Продолжая изучать способность атомов и молекул присоединять добавочный электрон и превращаться в свободные отрицательные ионы (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), мы исследовали состав ионов, возникающих в газовом разряде в азоте и аммиаке, а также в парах мышьяка, фосфора, серы и галоидных солей таллия. Мышьяк, фосфор и азот принадлежат к правому столбцу V группы таблицы Менделеева; для более тяжелых элементов этого столбца — сурьмы и висмута — отрицательные ионы уже известны (<sup>2</sup>). Сера является резко выраженным электроотрицательным элементом. Атомы элементов правого столбца III группы таблицы Менделеева, к которым принадлежит таллий, содержат во внешней части электронной оболочки один *p*-электрон; поэтому можно ожидать, что эти атомы обладают сродством к электрону.

Ионы создавались в газоразрядном источнике, описанном в (<sup>1</sup>), и, после формирования в пучок с энергией 500—1200 эв, анализировались с помощью магнитного масс-спектрометра с отклонением на 90° и разрешающей силой около 70. Вещество, подвергавшееся испытанию, вводилось в камеру источника или через игольчатый клапан (азот, аммиак) или подавалось в виде паров из специальной печки; температура печки подбиралась так, чтобы в камере создавалось давление, достаточное для получения пучков отрицательных ионов заметной интенсивности.

Мышьяк. Первоначально были исследованы ионы из разряда в парах, получавшихся нагреванием сурьмы с примесью ~1% мышьяка. Для градуировки масс-спектрометра прибавлялся CaBr<sub>2</sub>. В спектре отрицательных ионов были обнаружены линии: As<sup>-</sup>, Br<sub>79</sub><sup>-</sup> и Br<sub>81</sub><sup>-</sup> (линии сравнения), линия с массой 195 и линия Sb<sub>2</sub><sup>-</sup>. Затем опыты были повторены с разрядом в парах чистого мышьяка. В спектре отрицательных ионов были найдены линии: As<sup>-</sup>, As<sub>2</sub><sup>-</sup> и As<sub>3</sub><sup>-</sup> (все три одного порядка по интенсивности), в спектре положительных ионов — линии As<sup>+</sup>, As<sub>2</sub><sup>+</sup>, As<sub>3</sub><sup>+</sup> и As<sub>4</sub><sup>+</sup>. Линия As<sub>4</sub><sup>+</sup> была наиболее интенсивной; это показывает, что пары мышьяка в условиях нашего опыта состояли главным образом из молекул As<sub>4</sub> (в согласии с результатами измерений изотерм паров мышьяка при температурах ниже 500° С (<sup>3</sup>)).

Наблюдаемые нами ионы As<sup>-</sup>, As<sub>2</sub><sup>-</sup> и As<sub>3</sub><sup>-</sup> возникли в разряде, вероятно, в результате присоединения электронов к молекулам As<sub>4</sub> и последующего распада неустойчивого иона As<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Следует отметить появление в спектре как положительных, так и отрицательных ионов, полученных из разряда в парах сурьмы с примесью мышьяка, довольно интенсивной линии с массой 196; эту линию, по видимому, следует приписать смешанным молекулярным ионам SbAs<sup>+</sup> и SbAs<sup>-</sup>.

Фосфор. Рабочим веществом служил красный фосфор. Давление пара в источнике устанавливалось так, чтобы можно было поддерживать разряд с силой тока 20 ма при 75 в. В спектре отрицательных ионов, полученных из разряда в парах фосфора, были обнаружены линии  $P^-$ ,  $P_2^-$  и  $P_3^-$ . Линией сравнения служила паразитная линия  $O^-$ . В спектре отрицательных ионов наблюдались, кроме того, интенсивные линии, соответствующие массам 202, 217, 234, 251 и 268. Эти линии, в силу их большой интенсивности, не могут быть приписаны загрязнениям в приборе, а должны принадлежать молекулярным ионам фосфора или его соединений. Разрешающая сила применявшегося нами масс-спектрометра была недостаточной для надежного отождествления этих линий. В выбранном нами режиме разряда наиболее интенсивной была линия  $P_2^-$ ; линия  $P^-$  была слабее ее в 5—6 раз; линия  $P_3^-$  — в 10—15 раз.

В спектре положительных ионов были наблюдаемы линии:  $P^+$ ,  $P_2^+$ ,  $P_3^+$  и  $P_4^+$  (последняя была наиболее интенсивной), что свидетельствует о преобладании в парах фосфора в условиях наших опытов молекул  $P_4$ . Наблюдаемые нами отрицательные ионы являются, вероятно, продуктами диссоциации неустойчивого иона  $P_4^-$ .

Азот. Вопрос о существовании отрицательных ионов азота представляет особый интерес. В отличие от остальных атомов правого столбца V группы таблицы Менделеева, атом азота, повидимому, или совсем не обладает сродством к электрону<sup>(4)</sup>, или величина этого сродства очень мала<sup>(5)</sup>. При взаимодействии медленных электронов с молекулами азота отрицательные ионы никогда не наблюдались<sup>(6)</sup>.

Мы произвели тщательные поиски отрицательных ионов в случае разряда в азоте. Линий  $N^-$  и  $N_2^-$  мы не обнаружили ни при каких режимах разряда; наблюдалась только слабая паразитная линия  $O^-$ . Затем мы произвели ряд опытов с разрядом в аммиаке. Известно, что при взаимодействии медленных электронов с молекулами  $NH_3$  образуются ионы  $NH_2^-$ <sup>(7)</sup>. Если бы атом азота обладал сродством к электрону, то ионы  $N^-$  могли бы возникать в разряде за счет диссоциации ионов  $NH_2^-$ . В спектре отрицательных ионов из разряда в аммиаке (30 ма, 75 в) мы наблюдали линии:  $H^-$  (1,01),  $NH^-$  (15,1) и  $NH_2^-$  (16,0)\*, а также слабую линию, соответствующую массе 14,0. Наиболее интенсивной была линия  $NH_2^-$ , линия  $NH^-$  была слабее ее в 15—20 раз, линия  $H^-$  и линия с массой 14 — в 1000 раз. Интенсивность всех линий, в том числе и линии с массой 14, увеличивалась с повышением давления  $NH_3$  в разрядной камере источника.

Появление слабой линии с массой 14 можно не только приписать существованию иона  $N^-$ , но и объяснить присутствием паразитных ионов  $CH_2^-$  (из возможных органических примесей к аммиаку). Наличие ионов  $CH_2^-$  в наших опытах было мало вероятным, так как в спектре положительных ионов линий  $C^+$ ,  $CH^+$  и линий других углеводородов мы не наблюдали. Слабая линия, соответствующая кажущейся массе 14,06, могла появиться в нашем приборе также за счет ионов  $NH^-$ , возникших в результате диссоциации ионов  $NH_2^-$  в пространстве между источником ионов и электромагнитом масс-анализатора. Для окончательного выяснения происхождения наблюдаемой нами линии с массой 14, необходимо произвести опыт в таком приборе, в котором весь путь ионов лежит в магнитном поле. Пока же вопрос о существовании иона  $N^-$  продолжает оставаться нерешенным.

Сера. О наблюдении атомных отрицательных ионов серы в составе каналовых лучей в  $SO_2$  упоминается в книге Астона<sup>(8)</sup>. Мы

\* Линией сравнения служила линия  $Na^-$  (23,0); для ее получения в разряд вводились пары  $NaI$  из особой точки.

произвели исследование состава положительных и отрицательных ионов, возникавших в камере (соединенной с пробиркой с серой при  $100^{\circ}\text{C}$ ) при взаимодействии молекул серы с пучком электронов (80 эв, 3 ма). В спектре положительных ионов мы наблюдали атомную линию  $\text{S}^+$  и все молекулярные линии, начиная с  $\text{S}_2^+$  и кончая  $\text{S}_8^+$ . В спектре отрицательных ионов мы обнаружили такие же линии:  $\text{S}^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{S}_4^-$ ,  $\text{S}_5^-$ ,  $\text{S}_6^-$ ,  $\text{S}_7^-$  и  $\text{S}_8^-$ . Относительная интенсивность этих линий показана на рис. 1. Абсолютная интенсивность линий  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{S}_4^-$ ,  $\text{S}_5^-$  и  $\text{S}_6^-$  была того же порядка, что и интенсивность соответствующих линий в спектре положительных ионов. При температурах ниже  $300^{\circ}\text{C}$  пары серы состоят из смеси молекул  $\text{S}_8$  и  $\text{S}_6$  (9). Захватывая электрон, а затем диссоциируя одним из многих возможных способов, эти молекулы, вероятно, дают начало всем остальным наблюдаемым нами молекулярным ионам, а также атомному иону  $\text{S}^-$ .

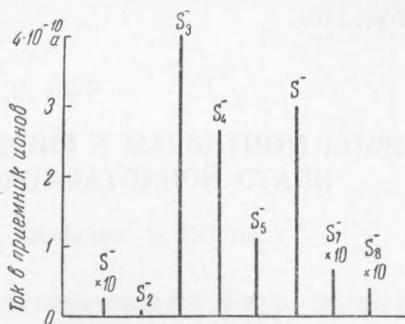


Рис. 1. Относительная интенсивность линий в спектре отрицательных ионов из разряда в парах серы

Выход отрицательных ионов в случае паров серы очень велик. Из газоразрядного источника с парами серы можно получить интенсивные пучки молекулярных ионов серы как положительных, так и отрицательных.

Таллий. Исследовался состав ионов из разряда в парах  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlI}$ . В спектре отрицательных ионов из разряда в парах  $\text{TlI}$  (25 ма, 75 в) наблюдались следующие линии:  $\text{J}^-$  (линия сравнения),  $\text{I}^-$ ,  $\text{J}_2^-$  и  $\text{I}^-$ . Разрешающая сила масс-спектрометра была недостаточна для разрешения линий изотопов  $\text{Tl}_{203}$  и  $\text{Tl}_{205}$ . Интенсивность линии  $\text{I}^-$  составляла несколько процентов интенсивности линии  $\text{J}^-$ . Такого же порядка была интенсивность линии  $\text{I}^-$ .

В спектре отрицательных ионов из разряда в парах  $\text{TlCl}$  наблюдались линии  $\text{Cl}_{35}^-$  и  $\text{Cl}_{37}^-$ ,  $\text{I}^-$  (1%),  $\text{TiCl}^-$  (2,3%) и  $\text{TiCl}_2^-$  (2,5%). Аналогичный спектр был получен в случае разряда в парах  $\text{TlBr}$  ( $\text{Br}_{79}^-$ ,  $\text{Br}_{81}^-$ ,  $\text{I}^-$  (1%),  $\text{TlBr}^-$  (1,2%),  $\text{TlBr}_2^-$  (0,3%).

Следует отметить большое сходство спектров отрицательных ионов из разряда в парах галоидных солей таллия с такими же спектрами для галоидных солей щелочных металлов (1), в частности, существование в обоих случаях ионов типа  $\text{MeX}^-$  и  $\text{MeX}_2^-$  (Me — атом металла, X — атом галоида).

Разряд в парах галоидных солей таллия может служить удобным источником атомных отрицательных ионов галоидов. В тех случаях, когда допустима небольшая примесь ионов таллия и молекулярных ионов, можно обойтись без магнитного разложения и ограничиться удалением из пучка одних электронов.

Поступило  
25 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, Н. Н. Ионов, ЖЭТФ, **20**, 877 (1950). 2 В. М. Дукельский, Н. И. Ионов, ДАН, **81**, 767 (1951). 3 G. Preuner, I. Brockmüller, Zs. Phys. Chem., **81**, 129 (1913). 4 D. R. Bates, Proc. Irish Acad., A, № 12, 151 (1947). 5 D. R. Hartree, W. Hartree, Proc. Roy. Soc., London, A, **193**, 299 (1948). 6 H. D. Hagstrum, Rev. mod. phys., **23**, 185 (1951). 7 M. M. Mann, A. Hustrulid, J. T. Tate, Phys. Rev., **58**, 340 (1940). 8 Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, М., 1948, стр. 152. 9 G. Preuner, W. Schurr, Zs. phys. Chem., **68**, 129 (1929).