Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Н. БАКУЛИНА и Н. И. ИОНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО СРОДСТВА ЦИАНА МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ KCN И KCNS

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 VII 1954)

При изучении поверхностной ионизации галоидных солей щелочных металлов в спектре отрицательных ионов, помимо галогенов, ранее были обнаружены ионы с массой 26 (1). Ионы с такой массой могли образовываться путем поверхностной ионизации молекул, содержащих радикал циана. Действительно, хорошо известно, что циан по своим химическим свойствам похож на галогены. Поэтому можно ожидать, что величина энергии электронного сродства циана $S(CN)$ окажется близкой к значениям этой же величины для галогенов. Оценка величины $S(CN)$, произведенная косвенными методами, показала, что $S(CN)$ примерно равна энергии электронного сродства атомов брома (2). Если это так, то для экспериментального определения $S(CN)$ можно воспользоваться явлением поверхностной ионизации молекул, в состав которых входили бы циан и атомы щелочного металла.

В наших опытах мы исследовали поверхностную ионизацию молекул роданистого калия KCNS и цианистого калия KCN на накаленном вольфраме. Для этого в вакуумном приборе пучок молекул, полученный нагреванием исследуемой соли в кварцевой печке, направлялся на накаленную вольфрамовую нить. Доступ молекул соли на нить мог по желанию прекращаться и вновь возобновляться при помощи специальной заслонки, управляемой электромагнитом. Положительные и отрицательные ионы, образующиеся на поверхности нити, соответствующим электрическим полем ускорялись в направлении входной щели магнитного масс-анализатора 90-градусного типа.

При анализе спектра положительных и отрицательных ионов, образующихся при поверхностной ионизации молекул KCN и KCNS, нами были обнаружены положительные ионы изотопов калия K^+_{39} и K^+_{41} и отрицательные ионы массы 26. Кроме того, при ионизации молекул KCNS наблюдались отрицательные ионы с массой 32, которые мы приняли за ионы серы. В отличие от ионов калия, ток отрицательных ионов циана не исчезал полностью при закрывании заслонки печи, причем величина остаточного тока возрастала по мере загрязнения прибора испаряющейся солью. Повидимому, вследствие гидролиза молекул соли на стенках прибора образовывалась сильная кислота, молекулы которой также ионизовались на поверхности вольфрама.

Как было показано ранее (1), отношение тока положительных ионов к току отрицательных ионов при поверхностной ионизации молекул соли определяется формулой:

$$\frac{I^+}{I^-} = \frac{1 + \frac{W}{W_-} e^{\varepsilon(\varphi - S)/kT}}{1 + 2e^{\varepsilon(V_i - \varphi)/kT}}, \qquad (1)$$

где для нашего случая I^+/I^- — отношение тока положительных ионов калия к току отрицательных ионов циана; W/W_- — отношение статистических весов основных состояний CN и CN^-; φ — работа выхода вольфрама; V_i — потенциал ионизации атомов калия; S — энергия электронного сродства циана; ε — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура вольфрамовой нити.

Зная величины W/W_-, φ и V_i, можно вычислить энергию электронного сродства циана, пользуясь формулой (1), по измеренным на опыте отношениям токов I^+/I^- при известной температуре T вольфрамовой нити. При этих измерениях за величины токов I^+ и I^- принимались разности токов ионов, приходящих в приемник масс-анализатора при открытой и закрытой заслонке печки для ионов K^+ и CN^-, соответственно. Так как мы не имели возможности параллельно с измерениями токов I^+ и I^- определять работу выхода вольфрама, то при вычислениях S(CN) по формуле (1) мы использовали табличное значение этой величины $\varphi = 4{,}52$ эв, относящееся к чистой поверхности. Отношение статистических весов W/W_- в формуле (1) при вычислениях мы приняли равным единице, что не должно приводить к большой ошибке в определении величины S(CN).

Таблица 1

Значения S(CN) (в эв)

T, °K	KCN	KCNS
2210	3,0 (2)	3,0 (2)
2330	3,1 (5)	3,1 (6)
2440	3,2 (5)	3,3 (3)

Результаты опытов приведены в табл. 1, где в качестве значения S(CN) взяты средние из ряда определений. Найденные для одной и той же температуры нити по формуле (1) значения S(CN) обычно различались между собой только в сотых долях электроно-вольта и, как видно из табл. 1, одинаковы для обеих солей. Однако значения S(CN) возрастают с ростом температуры вольфрамовой нити, что, повидимому, указывает на уменьшение работы выхода вольфрама с ростом температуры нити. Это вполне возможно в условиях непрерывного испарения соли из печи. Приведенные нами значения S(CN), возможно, содержат также некоторую ошибку из-за того, что условия вытягивания положительных и отрицательных ионов от нити (в последнем случае совместно с электронами) были разными, что могло приводить к ошибке в определении отношения токов.

Из наших опытов, как нам кажется, следует, что величина энергии электронного сродства циана не ниже 3 эв и ее значения при высоких температурах нити более близки к истинному.

Обнаруженные при ионизации KCNS отрицательные ионы с массой 32, вероятно, являются ионами наиболее распространенного изотопа серы S_{32}. Произведенная нами на основании сравнения токов отрицательных ионов CN^- и S_{32}^- при поверхностной ионизации молекул KCNS грубая оценка показывает, что величина энергии электронного сродства серы на 1,2 ÷ 1,3 эв меньше S (CN), т. е. составляет величину, близкую к 2 эв.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Ионов, ЖЭТФ, 18, 174 (1948). [2] C. A. McDowell, J. W. Warren, Trans. Farad. Soc., 48, 1084 (1952).