

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



K-60

Р12 - 7442

622/2-74

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
В ИЗМЕНЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭЛЕМЕНТОВ-ГОМОЛОГОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.

III. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ
ГАЛОГЕНОВ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

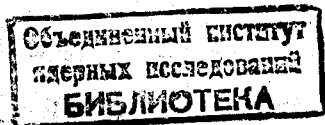
P12 - 7442

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
В ИЗМЕНЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭЛЕМЕНТОВ-ГОМОЛГОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.

III. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ
ГАЛОГЕНОВ

Направлено в "Журнал физической химии"



Колачковски А., Норсеев Ю.В., Нефедов В.Д.

P12 - 7442

Поиски закономерностей в изучении физико-химических свойств элементов-гомологов и их соединений. III Потенциалы ионизации соединений галогенов

Обнаружена линейная зависимость потенциалов ионизации некоторых органических и неорганических соединений галогенов от их универсальных параметров. Найдено общее уравнение, отражающее эту закономерность.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.
Дубна, 1973

Kolachkovsky A., Norseev Yu.V.,
Nefedov V.D.

P12 - 7442

Search for the Regularities in the Change of Physical-Chemical Properties of the Elements-Homologs and Their Compounds. III. Ionization Potentials of Halogen Compounds

Linear dependence of the ionization potentials of some organic and inorganic halogen compounds on their universal parameters is observed. A general equation, reflecting this regularity, is found.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1973

Потенциал ионизации представляет одну из важнейших характеристик свойств атома. Оценка этой величины для последних членов группы элементов периодической системы /астат, франций/, полученных в ультрамикрочастицах, представляет большие затруднения. Обычно расчеты потенциалов ионизации этих элементов строятся на основе метода сравнения. Так, используя зависимость потенциала ионизации от изменения степени экранирования заряда в группах элементов периодической системы, Финкльнбург и Штерн^{/1/} произвели оценки потенциалов ионизации технеция, полония, астата, франция и ряда других элементов. На основе зависимости, найденной в работе^{/2/}, связывающей потенциалы ионизации двухатомных молекул элементов основных групп с частотой колебания

$$\lg \omega_{\ell} = g - m \lg n^2 I, \quad /1/$$

где g, m - постоянные, характерные для каждой группы элементов периодической системы,

Кайзер^{/3/} определил потенциал двухатомной молекулы астата $I(\text{At}_2)$. Эта оценка была проведена с использованием значения частоты колебания молекулы At_2 , которое, в свою очередь, вычислено с довольно большой погрешностью.

Следует отметить, что проверка этого уравнения с использованием данных, указанных в новой справочной литературе^{/4/}, показала значительное отклонение от зависимости /1/ для предпоследнего представителя группы галогенов - иода.

В своих предыдущих работах ^{/5,6/} мы показали, что так называемые универсальные параметры элементов /УПЭ/ галогенов довольно хорошо отражают изменение некоторых физико-химических свойств галогенов и их соединений:

$$Y_{(RX_i)} = \bar{a}_{Y,R} + \bar{\beta}_{Y,R} \sum_i Z'(X_i) + \eta_{(F)},$$

$$\eta_{(F)} = \frac{K_Y}{n_{X_i'}} \sum_i Z'(X_i') + f. \quad /2/$$

Здесь $Y_{(R,X_i)}$ - нормальная температура кипения, энтальпия испарения или энтальпия плавления вещества RX_i ; $X_i = F, Cl, Br, J$; $X_i' = Cl, Br, J$; $Z'(X_i)$ - УЭП галогенов, $Z'(F)=9, Z'(Cl)=17, Z'(Br)=21,1, Z'(J)=26,5$; $\bar{a}_{Y,R}$ и $\bar{\beta}_{Y,R}$ постоянные коэффициенты, связанные со свойством Y и радикалом R ; $\eta_{(F)}$ - поправочный коэффициент, учитывающий отклонения от общего характера зависимости физико-химической величины при появлении атома фтора в молекуле; $n_{X_i'}$ - число атомов других, кроме фтора, галогенов в молекуле; f - постоянная, связанная с типом соединения; K_Y - постоянная для данного свойства.

В настоящей работе мы провели исследование закономерностей изменения потенциала ионизации соединений галогенов от их УПЭ (Z') и установили, что уравнение /2/ может быть с успехом распространено и на эту физико-химическую характеристику.

На рис. 1 показаны зависимости 1-го и 2-го потенциалов ионизации галогенов в элементарном состоянии, их сродства к электрону и потенциалов ионизации двухатомных молекул галогенов от их Z' . Прямолинейный характер зависимости потенциалов ионизации от суммы Z' сохраняется и для большинства органических и неорганических соединений галогенов /рис. 2/: Для моногалогенов эти графические соотношения описываются уравнением

$$I_{(X)} = a_1 + \beta_1 Z'(X), \quad /3/$$

представляющим упрощенный вариант уравнения /2/.

Потенциалы ионизации двухатомных молекул галогенидов, полигалогензамещенных метана, а также тригалогенидов бора определяются уравнением, аналогичным уравнению /2/:

$$I_{(RX_i)} = a_{1,R} + \beta_{1,R} \sum_i Z'(X_i) + \eta_{(F)},$$

$$\eta_{(F)} = -\frac{0,085}{n_{X_i'}} \sum_i Z'(X_i') + f. \quad /4/$$

Коэффициенты a и β уравнений /3/ и /4/ вычислены способом наименьших квадратов для неравноточных измерений и вместе с их среднеквадратичными ошибками представлены в табл. 1. В случае полигалогензамещенных метана коэффициенты уравнения /4/ имеют следующие значения:

$$a_{(CH_n X_{4-n})} = 15,735 - 1,310n,$$

$$\beta_{(CH_n X_{4-n})} = -0,0623, \quad n = 0,1,2. \quad /5/$$

Величина f определяется типом соединения, содержащего фтор:

$$f_{(XF)} = 1,646; \quad f_{(CX_3F)} = 1,220;$$

$$f_{(BXF_2)} = 1,448; \quad f_{(CX_2F_2)} = 0,879;$$

$$f_{(BX_2F)} = 1,011; \quad f_{(CXF_3)} = 1,2;$$

$$f_{(CHX_2F)} = 1,700.$$

Сравнение величин потенциалов ионизации, вычисленных по уравнениям /3/ и /4/, с приводимыми в справочной литературе /табл. 2, 3 и 4/ показывает хорошую сходимость между этими величинами для ряда органических и неорганических соединений галогенидов.

Из рассмотренных закономерностей изменения физико-химических свойств соединений галогенов ^{/5,6/} можно заключить, что принятые нами универсальные параметры элементов в какой-то мере отражают не только взаимодействие изучаемых молекул с их окружением и внешней средой /энергетические эффекты фазовых переходов, нор-

мальная температура кипения/, но и природу сил взаимодействия внутри молекулы /потенциалы ионизации/.

Найденную закономерность, вероятно, можно будет распространять и на представителя 6-го периода - астат .

Литература

1. W.Finkelburg, F.Stern. Phys.Rev., 77, No. 2, 303 (1950).
2. Y.P.Varshni. Zeitsch. für Phys., 135, 512 (1953).
3. R.W.Keiser. J.Chem.Phys., 33, No. 4, 1265 (1960).
4. Термические константы вещества. Справочник под редакцией В.П.Глушко. АН СССР, ВИНТИ, Москва, вып. I /1962/; вып. II /1966/; вып. III /1968/; вып. VI, /1970/; вып. V /1971/.
5. А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов. Препринт ОИЯИ, P12-7440, Дубна, 1973.
6. А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов. Препринт ОИЯИ, P12-7441, Дубна, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 сентября 1973 года.

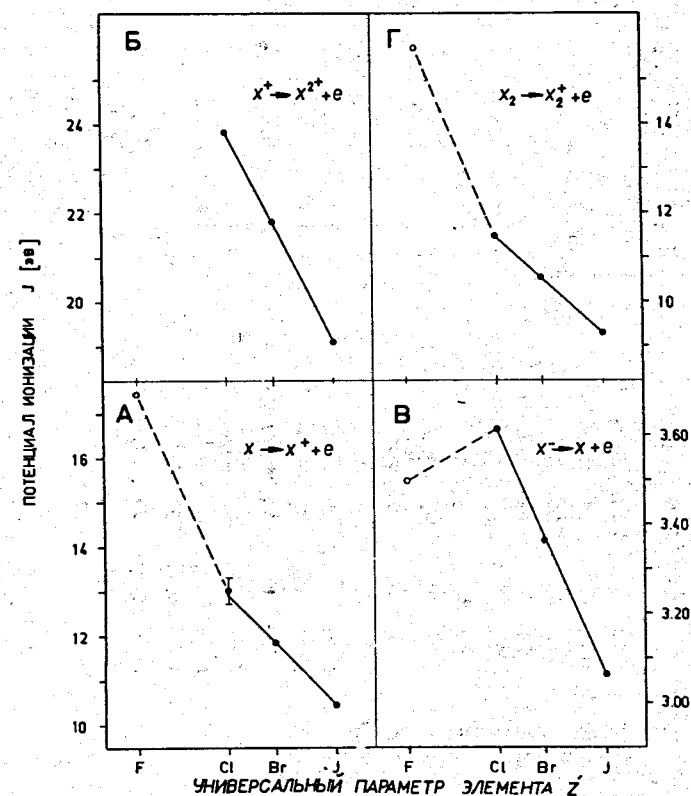
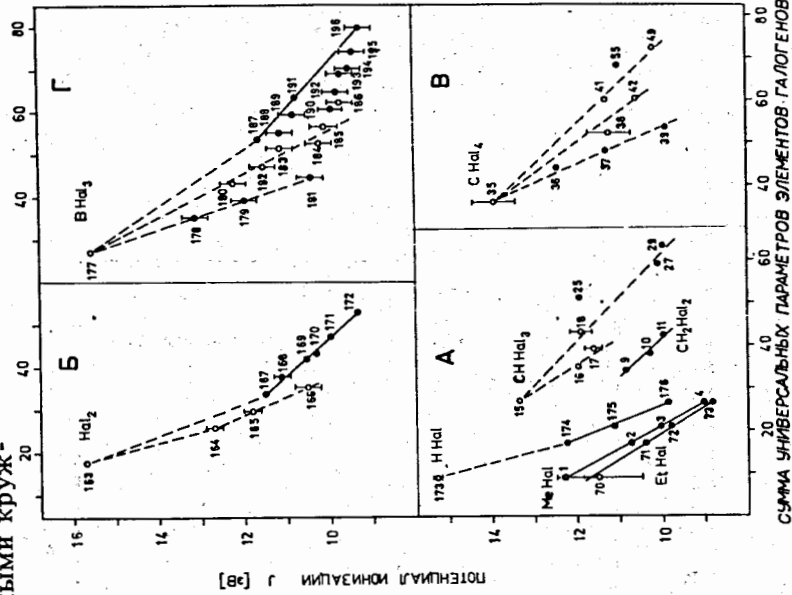


Рис. 1. Зависимость 1-го и 2-го потенциалов ионизации атомов, двухатомных молекул и сродства к электрону галогенов от их универсальных параметров. А - первый потенциал ионизации. Б - второй потенциал ионизации. В - сродство к электрону. Г - первый потенциал ионизации двухатомных молекул.

Рис. 2. Зависимость потенциалов ионизации некоторых органических и неорганических соединений галогенов от суммы их универсальных параметров. /Светлыми кружками обозначены соединения фтора/.

- | | | | |
|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1. CH_3F | 37. C_2H_5F | 163. F_2 | 181. BF_2 |
| 2. CH_3Cl | 38. CCl_2F_2 | 164. $CClF$ | 182. BB_2ClF |
| 3. CH_3Br | 39. C_2F_5 | 165. $Br-F$ | 183. BB_2F |
| 4. CH_3I | 41. CCl_3F | 166. JF | 184. $BTClF$ |
| 9. CH_2Cl_2 | 42. $C_2H_4F_2$ | 168. Cl_2Cl | 185. $BTBrF$ |
| 10. CH_2BrCl | 49. C_2H_3F | 169. Br_2 | 186. BT_2F |
| 11. CH_2Br_2 | 55. CCl_4 | 170. JCl | 187. BCl_3 |
| 15. CHF_3 | 70. C_2H_2F | 171. JBr | 188. BB_2Cl_2 |
| 16. $CHClF_2$ | 71. C_2H_3Cl | 172. J_2 | 189. BB_2Cl |
| 17. $CHBrF_2$ | 72. C_2H_2Br | 173. HF | 190. $BTCl_2$ |
| 18. $CHCl_2F$ | 73. C_2H_2J | 174. HCl | 191. BB_2F_3 |
| 25. $CHCl_3$ | | 175. HBr | 192. $BTBr_2Cl$ |
| 27. $CHBr_2Cl$ | | 176. HJ | 193. $BTBr_2$ |
| 29. $CHBr_3$ | | 177. BF_3 | 194. BT_2Cl |
| 35. CF_4 | | 178. $BClF_2$ | 195. BT_2Br |
| 36. $CClF_3$ | | 179. BB_2F_2 | 196. BT_3 |
| | | 180. BCl_2F | |



СУММА УНИВЕРСАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОГЕНОВ $\Sigma I, eV$

Таблица 1

Коэффициенты уравнений 3 и 4

RX:	Коэффициенты и их среднеквадратичные ошибки			
	$\bar{\alpha}_{JR}$	$S_{\bar{\alpha}}$	$\bar{\beta}_{JR}$	$S_{\bar{\beta}}$
$X \rightarrow X^+ + e$	17,272	0,41	-0,257402	0,040498
$X^+ \rightarrow X^{2+} + e$	32,227	0,029	-0,495384	0,0001228
$X^- \rightarrow X + e$	4,590	0,033	-0,057774	0,001526
$X_2 \rightarrow X_2^+ + e$	15,429	0,122	-0,116289	0,003233
$HX \rightarrow HX^+ + e$	17,046	0,314	-0,254530	0,015627
CH_3X	14,464	0,031	-0,185965	0,001177
C_2H_5X	13,628	0,159	-0,159883	0,007913
BX_3	15,603	0,285	-0,078412	0,005359

Таблица 2

Сравнение величин потенциалов ионизации галогенов и их средства к электрону, рассчитанных по уравнению 3, с величинами, приводимыми в справочной литературе

X	Потенциал ионизации J (эВ)			
	Литературные данные /4/		Рассчитаны по уравнению 3	
	J	ΔJ	J'	$J' - J$
$X \rightarrow X^+ + e$				
Cl	13,02	0,30	12,90	-0,12
Br	11,84	0,02	11,84	0,00
J	10,451	0,001	10,451	0,000
$X^+ \rightarrow X^{2+} + e$				
Cl	23,804	0,011	23,806	0,002
Br	21,80	0,03	21,78	-0,02
J	19,099	0,008	19,100	0,001
$X^- \rightarrow X + e$				
Cl	3,613		3,608	-0,005
Br	3,363		3,371	0,008
J	3,063		3,059	-0,004

Таблица 3

Сравнение величин потенциалов ионизации соединений галогенов, рассчитанных по уравнению 3, с литературными данными

RX	Потенциалы ионизации J (эВ) /эв/			
	Литературные данные /4/		Рассчитаны по уравнению 3	
	J	ΔJ	J'	$J' - J$
HCl	12,74	0,01	12,72	-0,02
HBr	11,62	0,01	11,68	0,06
HI	10,38	0,02	10,30	-0,08
CH ₃ F	12,80	0,03	12,79	-0,01
CH ₃ Cl	11,25	0,05	11,30	0,05
CH ₃ Br	10,541	0,002	10,540	-0,001
CH ₃ I	9,536	0,003	9,536	0,000
C ₂ H ₅ F	12	1	12,19	0,19
C ₂ H ₅ Cl	10,89	0,01	10,91	0,02
C ₂ H ₅ Br	10,29	0,01	10,26	-0,03
C ₂ H ₅ I	9,33	0,02	9,39	0,06

Таблица 4

Сравнение величин потенциалов ионизации неорганических полигалогенсоединений и галогензамещенных метана (кроме CH₃X), рассчитанных по уравнению 4, с величинами, приводимыми в справочной литературе

Соединение	Потенциал ионизации неорганических полигалогенсоединений J /эв/				Соединение	Потенциал ионизации галогензамещенных метана J /эв/			
	Литературные данные /4/		Рассчитаны по уравнению 4			Литературные данные /4/		Рассчитаны по уравнению 4	
	J	ΔJ	J'	$J' - J$		J	ΔJ	J'	$J' - J$
ClF	12,7	0,2	12,61	-0,09	CH ₂ Cl ₂	11,35	0,02	11,00	-0,35
BrF	11,8	0,2	11,78	-0,02	CH ₂ BrCl	10,77	0,02	10,74	-0,03
IF	10,5	0,3	10,69	0,19	CH ₂ Br ₂	10,49	0,02	10,49	0,00
Cl ₂	11,48	0,01	11,48	0,00	CHClF ₂	12,45	0,05	12,51	0,06
BrCl	11,1	0,2	11,00	-0,1	CHBrF ₂	12,1	0,2	11,9	-0,2
Br ₂	10,53	0,05	10,52	-0,01	CHCl ₃	12,42	0,03	11,25	-1,17
ICl	10,31	0,02	10,37	0,06	CHBr ₂ Cl	10,59	0,02	10,74	0,15
IBr	9,98	0,03	9,89	-0,09	CHBr ₃	10,51	0,02	10,48	-0,03
I ₂	9,28	0,05	9,27	-0,01	CClF ₃	12,92	0,02	12,75	-0,17
BrClF ₂	13,1	0,3	12,86	-0,24	CBrF ₃	11,78	0,03	12,14	0,36
BrBrF ₂	11,95	0,3	12,19	0,24	CIF ₃	9,33	0,02	11,35	2,02
BrIF ₂	10,4	0,3	11,31	0,91	CCl ₂ F ₂	11,7	0,5	11,93	0,23
BrCl ₂ F	11,5	0,3	11,80	0,30	CBr ₂ F ₂	11,07	0,03	11,07	0,00
BrBrClF	10,4	0,3	11,3	0,9	CCl ₃ F	11,77	0,02	11,77	0,00
BrBr ₂ F	11,1	0,3	10,8	-0,3	CBr ₃ F	10,67	0,02	10,66	-0,01
BrIClF	10,2	0,3	10,65	0,45	CCl ₄	11,5		11,5	0,00
BrIBrF	10,1	0,3	10,15	0,05					
Br ₂ F	9,7	0,3	9,5	-0,2					
BrCl ₃	11,60	0,02	11,60	0,00					
BrBrCl ₂	11,1	0,3	11,28	0,18					
BrBr ₂ Cl	10,8	0,3	10,96	0,16					
BrBr ₃	10,72	0,05	10,64	-0,08					
BrIBr ₂	9,7	0,3	10,22	0,52					
Br ₂ Cl	9,5	0,3	10,11	0,61					
Br ₂ Br	9,4	0,3	9,79	0,39					
Br ₃	9,24	0,3	9,37	0,13					