

MOLECULES OF HIGH ELECTRON AFFINITY

L. N. SIDOROV

A discovery of dioxygenyl hexafluoroplatinate and the first synthesis of compounds with the noble gases are described. As a result of these works, an idea of molecules with high electron affinity, up to 8 eV, has arisen. Experimental verification led to a discovery of a new class of such compounds, transition-metal hexafluorides primarily.

Изложены история открытия оксигенила гексафторида платины и работы по синтезу первых соединений инертных газов. В результате этих работ возникла идея о молекулах с аномально высоким значением величины сродства к электрону вплоть до 8 эВ. Экспериментальная проверка привела к открытию целого класса таких соединений, в первую очередь гексафторидов переходных металлов.

МОЛЕКУЛЫ С БОЛЬШИМ СРОДСТВОМ К ЭЛЕКТРОНУ

Л. Н. СИДОРОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В Периодической системе элементов в левом нижнем углу находятся элементы, атомы которых характеризуются наиболее низкими значениями энергии ионизации (Ionization Energy IE). Эти атомы относительно легко отдают электрон и образуют положительно заряженные ионы. Для цезия энергия ионизации составляет 3,5 электронвольт (эВ). Для большинства молекул энергия ионизации лежит в пределах от 8 до 12 эВ. В правом верхнем углу находятся элементы, нейтральные атомы которых обладают наиболее высокими значениями сродства к электрону (Electron Affinity EA). Эти атомы легко присоединяют электрон и образуют отрицательно заряженные ионы. Для атома фтора величина сродства к электрону составляет 3,45 эВ. Для большинства же атомов и молекул значение сродства к электрону лежит в пределах от 0 до 3,5 эВ, но встречаются и отрицательные значения, то есть требуется затратить энергию, чтобы внедрить электрон в молекулу. Для атомов щелочных металлов значения сродства к электрону составляют около 0,1 эВ. Значения энергий ионизации и сродства к электрону атомов элементов Периодической системы хорошо известны. Долгое время было общепринято, что и для молекул наибольшие значения сродства к электрону составляют около 3,5 эВ. Поэтому обзорная работа Н. Баргелета [1], опубликованная в 1968 году, явилась откровением для большинства химиков, так как в ней утверждалось, что для гексафторида платины PtF_6 значение сродства к электрону вдвое больше, чем у фтора, а именно более 6,8 эВ. Эта оценка была сделана в результате изучения химических свойств гексафторида платины. В частности, выяснилось, что гексафторид платины способен окислять (отнимать электрон) даже у молекулы кислорода O_2 с образованием катиона оксигенила O_2^+ . Отнять электрон гексафторид платины смог и у ксенона, в результате чего были получены первые соединения инертных газов и положено начало их химии.

ГЕКСАФТОРИД ПЛАТИНЫ

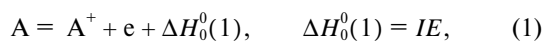
Химики, работая с гексафторидом платины, наблюдали образование красных кристаллов, но не обращали на это внимания. Гексафторид сильно гигроскопичен, и образование кристаллического продукта рассматривали как нежелательные и в какой-то степени неизбежные потери, обусловленные его

гидролизом. Н. Бартлет и Д. Лохманн начали серьезные исследования этих кристаллов и убедились в следующем: при атмосферном давлении и полном отсутствии влаги в воздухе при комнатной температуре самопроизвольно идет процесс связывания кислорода воздуха в кристаллическое соединение химической формулы $[\text{O}_2\text{PtF}_6]$. (Здесь и далее квадратные скобки обозначают твердую, кристаллическую фазу.)

Дальнейшие исследования показали, что данное соединение имеет ионную структуру и в узлах решетки находятся ионы O_2^+ и PtF_6^- . Результаты спектрального анализа кристаллического соединения $[\text{O}_2\text{PtF}_6]$ выявили частоту, соответствующую колебаниям атомов кислорода по связи кислород – кислород. Далее оказалось, что найденная частота близка к известной из литературы частоте колебания в ионе O_2^+ , а не в молекуле O_2 , что и явилось одним из подтверждений ионной структуры данного соединения. По результатам рентгеноструктурного анализа был определен тип решетки и расстояния между ионами, расположенными в узлах решетки. Совокупность всех этих данных позволила провести оценку значения сродства к электрону гексафторида платины. В основе оценки лежит термодимический цикл Борна–Габера. Прежде чем переходить к дальнейшему изложению, поясним некоторые термины.

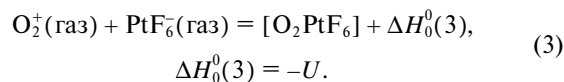
Для любого атома, молекулы, иона существует состояние, низшее по энергии. Такое состояние называется основным. В соответствии с этим при определении энергии ионизации и сродства к электрону атомы, молекулы и ионы рассматриваются как находящиеся в основном состоянии. Кинетическая энергия свободного электрона принимается равной нулю. Определение выглядит так: $IE(EA)$ – это разность энергий между основными состояниями атома и иона. При этом кинетическая энергия свободного электрона принимается равной нулю. Следует подчеркнуть, что не существует принципиальной разницы между IE и EA . Достаточно заметить, что $IE(A^-) = EA(A)$. То есть если на опыте определяется сродство к электрону частицы A , то это значение одновременно будет энергией ионизации отрицательного иона A^- .

Физики, как правило, применяют единицу измерения энергии 1 эВ и используют ее как характеристику процесса присоединения одного электрона к одному атому. В химии используется в качестве единицы измерения энергии килоджоуль (кДж) в расчете на один моль вещества ($6 \cdot 10^{23}$ атомов, 1 эВ = 96,495 кДж/моль). При этом IE и EA определяются как изменение энтальпий (теплосодержания) при абсолютном нуле в реакциях присоединения и отрыва электрона, а именно:



Нижний индекс 0 означает $T = 0$ К, верхний индекс 0 – стандартное состояние для каждого из участников реакции. Этим стандартным состоянием для газообразных веществ является идеальный газ при давлении $p = 1$ атм, а для твердых веществ – само вещество при внешнем давлении 1 атм. Изменение энтальпии (теплосодержания) при протекании химической реакции и количество выделившегося тепла численно совпадают, но берутся с противоположными знаками. Например, реакция (1) эндотермична, то есть для ее осуществления требуется затратить энергию, следовательно, подвести тепло. При этом происходит увеличение теплосодержания (энтальпии) системы, поглотившей это тепло. Поэтому величина ΔH_0^0 реакции (1) положительна, а реакции (2) отрицательна.

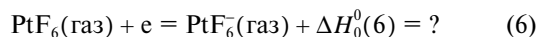
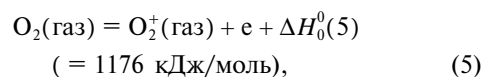
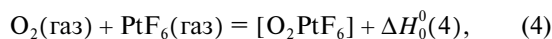
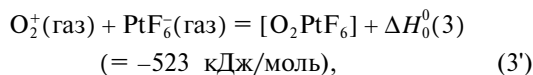
Как в химии, так и в физике широко используется понятие “энергия кристаллической решетки”, которая обычно обозначается буквой U . По определению, U есть энергия образования ионного кристалла из ионов, находящихся в газообразном состоянии. Для рассматриваемого нами случая энергия кристаллической решетки равна изменению энтальпии реакции:



Циклом Борна–Габера принято называть обычный термодимический цикл, который включает реакцию (3) и расчетную величину энергии кристаллической решетки. Существует несколько способов расчета этой величины. Для нас важно лишь то, что расчет, проведенный Бартлетом, привел к величине -523 кДж/моль:

$$-U = \Delta H_0^0(3) = -523 \text{ кДж/моль}.$$

Соединение $[\text{O}_2\text{PtF}_6]$ может быть получено двумя путями из одних и тех же исходных веществ, следовательно, есть все необходимые данные для конструирования цикла Борна–Габера. Первый путь – синтез из O_2 и PtF_6 , второй путь – ионизация O_2 и PtF_6 с последующим образованием $[\text{O}_2\text{PtF}_6]$ из ионов. Единственная неизвестная величина $EA(\text{PtF}_6)$ легко рассчитывается по данному циклу. Запишем соответствующие химические реакции:



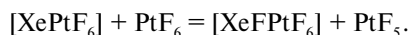
Интересующая нас величина $\Delta H_0^0(6)$ находится алгебраическим сложением (4), (3) и (5). Действительно, реакция (6) получается при вычитании

реакций (3) и (5) из реакции (4), то есть (6) = (4) – (3) – (5) или

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0(6) &= \Delta H_0^0(4) - \Delta H_0^0(3) - \Delta H_0^0(5) = \\ &= \Delta H_0^0(4) + 523 - 1176 = \Delta H_0^0(4) - 653 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Так как реакция (4) экзотермична и величина $\Delta H_0^0(4)$ отрицательна, то $\Delta H_0^0(6)$ больше по модулю, чем 653 кДж/моль, и соответственно $EA = -\Delta H_0^0(6)$ больше, чем 653 кДж/моль, или $EA(\text{PtF}_6) \geq 6,8$ эВ. Таким путем с помощью термодимического цикла и на основе химических свойств гексафторида платины был получен результат, крайне неожиданный для химиков.

После того как стало ясно, сколь мощным окислителем является гексафторид платины, попробовали его применить для окисления инертных газов. Идеальным объектом исследования оказался ксенон, поскольку энергия ионизации ксенона практически совпадает с энергией ионизации молекулярного кислорода и замена иона O_2^+ на Xe^+ незначительно меняет энергию кристаллической решетки. Отсюда был сделан вывод, что гексафторид платины будет окислять ксенон при комнатной температуре. Действительно, реакция окисления ксенона происходила спонтанно уже при комнатной температуре [1], но продукты реакции оказались более сложными, чем предполагалось вначале. После серии экспериментов было доказано, что образование $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$ сопровождается дальнейшим фторированием по реакции



В результате образуется кристаллическое соединение $[\text{XeFPtF}_6]$, где в узлах решетки расположены катион XeF^+ и анион PtF_6^- .

Дальнейшее развитие работ по химии тяжелых инертных газов пошло быстрыми темпами. Был пройден психологический барьер, связанный с очевидной инертностью благородных газов. Химики поняли, что инертные газы не столь уж инертны, и начались интенсивные исследования в данном направлении. Выяснилось, что ксенон может быть достаточно просто окислен элементарным фтором и фториды ксенона XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 можно получить термическим, фотохимическим и радиационным методами, то есть при термическом нагреве смеси ксенона и фтора или при облучении этой смеси фотонами или частицами с большой энергией. Прекрасный обзор первых работ по химии инертных газов есть в журнале “Успехи химии” за 1974 год [2], а также в книге для учителей С.С. Бердоносова [3].

Как видно из изложенного выше, гексафторид платины сыграл значительную роль в развитии химии благородных газов, но его судьба осталась далеко не ясной. Действительно ли это уникальная молекула, обладающая рекордным значением сродства к электрону, или оценка Бартлета завышена, или су-

ществуют другие молекулы с более высоким значением сродства.

Сомнения в столь высоком значении величины сродства к электрону обусловлены двумя причинами. Во-первых, известно, что ксенон окисляется и элементарным фтором, для которого сродство к электрону вдвое ниже, и, во-вторых, сомнения вызывает корректность теоретического расчета энергии кристаллической решетки. Методы расчета энергии кристаллической решетки разрабатывались и проверялись на классических ионных кристаллах типа NaCl , NaF . Когда в узлах решетки находится комплексный анион PtF_6^- вместо F^- , расчетные формулы могут оказаться непригодными. Иными словами, у величины энергии кристаллической решетки, полученной Бартлетом, нет доверительного интервала, ошибка может составлять 2 – 3 эВ и нет уверенности в столь высоком значении энергии сродства к электрону. Итак, к началу 70-х годов актуальной стала задача прямого экспериментального определения величины сродства к электрону гексафторида платины.

Среди существующих методов определения сродства к электрону можно выделить пороговые методы, где расчет ведется по минимальной энергии сталкивающихся частиц, начиная с которой происходит образование или разрушение отрицательного иона. К ним относятся методы фотоотрыва, электронного удара, а также методы, в основе которых лежат процессы образования отрицательных ионов при ион-молекулярных реакциях или столкновении нейтральных частиц.

Другая большая группа методов может быть объединена условным названием “равновесные методы”, так как с их помощью экспериментально определяется температурная зависимость или абсолютная величина константы равновесия реакций с участием отрицательных ионов. Такие измерения возможно проводить в ионизированных газах, пламенах, плазме, а также в парах труднолетучих соединений. Обзор этих методов можно найти в [4].

КАК БЫЛО ИЗМЕРЕНО СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ ГЕКСАФТОРИДА ПЛАТИНЫ

Комплексные соединения в газовой фазе

В начале 70-х годов в Московском государственном университете, на химическом факультете, проводились исследования бинарных систем, состоящих из фторидов щелочных металлов и фторидов двух-, трех- и четырехвалентных металлов A^n , где $n = 2, 3, 4$). В парах этих бинарных систем были обнаружены комплексные соединения общей формулы MA^nF_{n+1} , как, например, KBeF_3 , KAlF_4 , KZrF_5 , и определены их термодимические характеристики. В числе этих соединений были и молекулы MAlF_4 , где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Эти данные позволили

провести расчет изменения энтальпии для реакции диссоциации молекул MAIF_4 в газовой фазе по схеме



Результаты расчета приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены энтальпии реакции диссоциации MF по схеме



Из табл. 1 видно, что при замене аниона F^- на анион AlF_4^- резко снижается энергия, необходимая для диссоциации молекулы на ионы. Это приводит к высоким концентрациям ионов в насыщенном паре названных выше соединений. Результаты расчета явно указывали на возможность обнаружения многоатомных отрицательных ионов в парах этих соединений. Был поставлен контрольный эксперимент. Для достижения равновесия была применена эффузионная камера Кнудсена. Последняя представляет собой замкнутый объем с малым входным

Таблица 1. Энтальпии диссоциации в газовой фазе простых и комплексных фторидов щелочных металлов

M	$\Delta H_{298}^0(8)$ $\text{MF} = \text{M}^+ + \text{F}^-$, кДж/моль	$\Delta H_{298}^0(7)$ $\text{MAIF}_4 = \text{M}^+ + \text{AlF}_4^-$, кДж/моль	$K_p(7)$, атм	$K_p(8)$, атм
Li	767,8	608,4	$1,32 \cdot 10^{-39}$	$5,25 \cdot 10^{-29}$
Na	640,2	519,2	$5,50 \cdot 10^{-33}$	$2,45 \cdot 10^{-24}$
K	559,8	482,4	$6,46 \cdot 10^{-30}$	$2,04 \cdot 10^{-23}$
Rb	555,6	492,9	$1,29 \cdot 10^{-28}$	$8,13 \cdot 10^{-21}$
Cs	548,5	492,9	$2,95 \cdot 10^{-28}$	$9,78 \cdot 10^{-21}$

отверстием – полный аналог абсолютно черного тела. Предполагается, что внутри камеры Кнудсена устанавливается равновесие, то есть вещество ведет себя так же, как в полностью закрытом объеме. Входное отверстие называется эффузионным. (Слово “эффузия” означает свободное истечение в вакуум. Термин “свободное” применяется в тех случаях, когда отсутствуют столкновения между молекулами в потоке, покидающем эффузионную камеру.) Свободное истечение, или эффузия, из камеры Кнудсена возможно при условии, что давление в камере ниже, чем 10^{-4} атм, и истечение происходит в вакуум.

Первое измерение ионной составляющей насыщенного пара кристаллического соединения NaAlF_4 , находящегося внутри эффузионной камеры Кнудсена, было проведено в 1978 году. Для измерений был применен масс-спектральный метод, позволяющий определять массу ионов. Первые же результаты оказались довольно-таки неожиданными, так как наряду с ожидаемым анионом AlF_4^- были обнаружены и более сложные анионы AlF_7^- и $\text{NaAl}_2\text{F}_8^-$. (Подробное изложение результатов исследования ионного состава паров неорганических соединений можно найти в [5].) Дальнейшие исследования привели к открытию большого числа новых, ранее неизвестных многоатомных отрицательных ионов. В табл. 2 приведены несколько примеров.

Другим важным результатом этих исследований можно считать образование низкотемпературной плазмы в парах перечисленных соединений. В качестве критерия образования плазмы используют дебаевский радиус экранирования. Дебаевский радиус определяет размер сферы, внутри которой возможно отклонение от электронейтральности за счет теплового движения ионов. Если дебаевский радиус меньше линейных размеров того объема, в котором находится исследуемое вещество, то говорят о плазме; если больше, то о слабоионизированном газе. В слабоионизированном газе могут преобладать ионы одного знака, в плазме обязательно существует

Таблица 2. Отрицательные ионы в насыщенном паре неорганических соединений

Система	Интервал температур, К	Ионы
$\text{MF} - \text{AlF}_4$	600 – 1000	$\text{AlF}_4^-, \text{Al}_2\text{F}_7^-, \text{MAI}_2\text{F}_8^-$
$\text{MF} - \text{BeF}_2$	850 – 1000	$\text{BeF}_3^-, \text{Be}_2\text{F}_5^-, \text{MBe}_2\text{F}_6^-, \text{Be}_3\text{F}_7^-, \text{MBe}_3\text{F}_8^-$
$\text{MF} - \text{ZrF}_4$	800 – 1000	$\text{ZrF}_5^-, \text{Zr}_2\text{F}_9^-$
MBO_2	1050	$\text{BO}_2^-, \text{MB}_2\text{O}_4^-$
MPO_3	1120	$\text{PO}_2^-, \text{PO}_3^-, \text{MP}_2\text{O}_6^-$
M_2SO_4	1290	$\text{SO}_2^-, \text{SO}_3^-, \text{SO}_4^-, \text{MSO}_4^-, \text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$
M_2CrO_4	1210	$\text{CrO}_3^-, \text{CrO}_4^-, \text{MCrO}_4^-, \text{CrO}_6^-, \text{MCr}_2\text{O}_7^-, \text{M}_3\text{Cr}_2\text{O}_8^-$

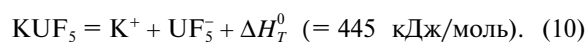
равенство концентраций положительно и отрицательно заряженных частиц.

Рассмотрим пример со смесью $KF - UF_4$. В камеру Кнудсена высотой 10 мм и диаметром 10 мм была помещена смесь кристаллов $KF - UF_4$ состава 33 мол. % UF_4 . При температуре $T = 1000$ К парциальное давление KUF_5 составило $3,5 \cdot 10^{-6}$ атм, а давление ионов $P(K^+) = P(UF_5^-) \approx 10^{-11}$ атм, то есть давление ионов на 6 порядков ниже, чем давление насыщенного пара в системе $KF - UF_4$. Поэтому ионы не оказывают влияния на общее давление в системе, но в корне меняют электрические свойства насыщенного пара. При этом дебаевский радиус экранирования R_d равен 0,2 мм и существенно меньше линейных размеров эффузионной камеры, так что внутри эффузионной камеры образуется плазма. Здесь мы сталкиваемся с состоянием насыщенный пар—плазма. Этот термин введен нами сравнительно недавно [6], и в первую очередь для того, чтобы подчеркнуть необычность данного сочетания. Действительно, привычная схема образования равновесной плазмы при термическом нагревании твердого вещества включает стадии плавления, испарения, нагревания пара до критической температуры с последующим образованием газа, затем при дальнейшем нагревании — образование слабоионизированного газа и, наконец, плазмы. Естественно, что образование плазмы за счет высокой степени термической ионизации при температурах ниже критической, когда возможно существование насыщенного пара, реализуется лишь для некоторых соединений. Такие соединения могут встречаться среди веществ, имеющих ионную, атомную или металлическую решетку [6]. Оценочные расчеты показывают, что для образования плазмы ($R_d = 0,1$ мм) в насыщенном паре при $P = 10^{-5}$ атм должно соблюдаться неравенство

$$IE - \Delta_s H \leq 3,5 \text{ эВ}, \quad (9)$$

где IE — энергия ионизации, $\Delta_s H$ — теплота сублимации (испарения).

В рассмотренном примере KUF_5 образуется безэлектронная плазма, то есть концентрация электронов при $T = 1000$ К на несколько порядков ниже концентрации отрицательных ионов. Процесс ионизации идет не за счет отрыва электронов, а за счет гетеролитической диссоциации соли на ионы по реакции



Именно этот процесс обеспечивает неравенство (9), где в роли энергии ионизации IE выступает теплота реакции (10). Величина теплоты сублимации KUF_5 составляет $\Delta_s H(KUF_5) = 256$ кДж/моль.

Как получить отрицательные ионы в насыщенном паре труднолетучих неорганических соединений

В результате исследования насыщенного пара ряда неорганических веществ сравнительно быстро обозначился класс соединений, в парах которых возможно образование плазмы при давлении насыщенного пара, не превышающем 10^{-4} атм, то есть в условиях эффузионного эксперимента. Этот класс оказался немногочисленным, и в него входят соединения щелочных металлов, в первую очередь комплексные галогениды и соли кислородсодержащих кислот. В насыщенном паре большинства других труднолетучих соединений при давлении ниже 10^{-4} атм не содержится заряженных частиц в количестве, достаточном для их измерений.

В ходе дальнейшего развития и расширения исследований ион-молекулярных равновесий возникла задача получения плазмы или хотя бы измеримых концентраций отрицательных ионов в парах любых других неорганических соединений. Решение было найдено достаточно быстро. Небольшая добавка в исследуемую систему термически легко ионизирующихся соединений, то есть комплексных соединений щелочных металлов, рассмотренных в предыдущем разделе, обычно приводила к получению измеримых концентраций ионов. Понятие “измеримые концентрации” для аппаратуры, на которой выполнены измерения сродства к электрону гексафторида платины, означает интервал давления ионов от 10^{-18} до 10^{-11} атм. Нижний предел чувствительности аппаратуры (10^{-18} атм) соответствует примерно 30 ионам в 1 см^3 . При этом область перехода от слабоионизированного пара к плазме лежит в интервале давления ионов от 10^{-14} до 10^{-12} атм. Многие измерения выполнены в интервале $10^{-17} - 10^{-14}$ атм, что соответствует слабоионизированному пару. Если в платиновую эффузионную камеру поместить трифторид марганца, то при $T = 900$ К в насыщенном паре отсутствуют измеримые концентрации отрицательных ионов. Регистрируются только молекулы MnF_3 , Mn_2F_6 и продукты фторирования платины — молекулы PtF_4 . Добавка KF ($KMnF_4$) позволяет зарегистрировать в паре отрицательные ионы PtF_6^- , PtF_4^- , MnF_3^- , MnF_4^- , $Mn_2F_7^-$, $MnPtF_8^-$, $MnPtF_7^-$. В других системах были зарегистрированы IrF_4^- , RuF_6^- , OsF_6^- , RuF_5^- , IrF_6^- , а также отрицательные ионы фторидов первого переходного ряда и множество кислородсодержащих отрицательных ионов. Наличие этих ионов в термодинамически равновесной системе открывает возможность для определения величины сродства к электрону путем измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций с участием этих ионов и последующих термохимических расчетов, общепринятых в химической термодинамике.

К настоящему времени путем измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций с

участием отрицательных ионов определены величины сродства к электрону для целого ряда соединений, в число которых в первую очередь входят фториды и оксиды переходных металлов. Для большинства этих соединений величины сродства к электрону оказываются выше 3,0 эВ.

Рекордсменом по показателю сродства к электрону среди всех известных соединений является гексафторид платины, $EA(\text{PtF}_6) = 7,00 \pm 0,35$ эВ. Оценка, сделанная для гексафторида золота, дает более высокое значение, но сам гексафторид золота до настоящего времени не синтезирован.

Аналогична ситуация и с гексафторидами кобальта и железа. Если бы эти соединения удалось получить, то их сродство к электрону должно лежать в районе 7,5 – 8,5 эВ.

Кислородные соединения, и в частности окислы переходных металлов, также образуют широкий спектр отрицательных ионов. Величины сродства к электрону для этих соединений имеют относительно высокие значения, но не превышают 4,5 эВ. Для иллюстрации в табл. 3 приведены значения сродства к электрону пента- и гексафторидов переходных металлов.

Таблица 3. Сродство к электрону пента- и гексафторидов [9 – 11]

Переходный ряд	MF_5	EA , эВ	Переходный ряд	MF_6	EA , эВ
I	CrF_5	$6,1 \pm 0,4$	II	MoF_6	$3,8 \pm 0,2$
II	MoF_5	$3,5 \pm 0,2$	III	WF_6	$3,5 \pm 0,1$
II	RuF_5	$5,2 \pm 0,4$	III	ReF_6	4,7 (оценка)
	UF_5	$3,7 \pm 0,2$	III	OsF_6	$5,9 \pm 0,3$
			III	IrF_6	$6,5 \pm 0,4$
			III	PtF_6	$7,0 \pm 0,3$
			III	AuF_6	7,5 (оценка)
				UF_6	$5,1 \pm 0,2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возвращаясь к началу статьи, можно легко проследить, как возникла, развивалась и к каким результатам привела достаточно очевидная задача тщательного анализа побочных продуктов реакции. На первом этапе было установлено, что гексафторид платины способен окислять кислород воздуха с образованием кристаллов $[\text{O}_2\text{PtF}_6]$. Следующим шагом было окисление ксенона, и тем самым положено начало химии благородных газов. Оценка сродства к электрону гексафторида платины поставила перед экспериментаторами задачу прямого определения данной величины. Последнее, в свою очередь, потребовало создания нового эксперимен-

тального метода, который сами авторы назвали “эффузионный метод определения сродства к электрону”. Выполненные измерения подтвердили оценку Бартлета, и действительно до настоящего времени гексафторид платины остается рекордсменом среди существующих молекул и обладает наивысшим значением сродства к электрону. Разработанный эффузионный метод определения сродства нашел дальнейшее применение, и с его помощью в 1993 году впервые в мире были измерены величины сродства к электрону углеродных кластеров (фуллеренов), содержащих четные числа атомов углерода в интервале от 70 до 100 [10].

Автор глубоко признателен Н.Б. Тамму за неоценимую помощь в подготовке рукописи к печати и студенту 1-го курса химического факультета МГУ Гермесу Чилову за исключительно полезную работу по согласованию текста статьи со школьной программой по химии и физике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartlett N. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1968. V. 7. P. 433.
2. Нейдинг А.В., Соколов В.В. // *Успехи химии.* 1974. Т. 43. С. 2146.
3. Бердоносоев С.С. *Инертные газы вчера, сегодня.* М.: Просвещение, 1966.
4. Сидоров Л.Н. // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. С. 625.
5. Sidorov L.N., Zhuravleva L.V., Sorokin I.D. // *Mass Spectrom. Rev.* 1986. V. 5. P. 73.
6. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Скокан Е.В. // *Журн. структур. химии.* 1988. Т. 29. С. 51.
7. Sidorov L.N. // *High Temp. Sci.* 1990. V. 29. P. 153.
8. Болталино О.В., Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н. // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. С. 2289.
9. Borshchevskii A.Ya., Boltalina O.V., Sorokin I.D., Sidorov L.N. // *J. Chem. Thermodyn.* 1988. V. 20. P. 523.
10. Болталино О.В., Сидоров Л.Н., Суханова Е.В. // *Докл. Акад. наук (Россия).* 1994. Т. 339. № 3. С. 351.

* * *

Лев Николаевич Сидоров, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией термохимии. Область научных интересов: фуллерены и их производные, масс-спектрометрия, ион-молекулярные равновесия и молекулы с большим сродством к электрону. Опубликовано одна книга и 270 статей.