

Е. Б. РУДНЫЙ, О. М. ВОВК, Л. Н. СИДОРОВ

### СТРОЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ И КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗАХ\*

(МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА)

Рассмотрены результаты исследования отрицательных ионов в сульфатах щелочных металлов методами масс-спектрометрии: ионно-молекулярные равновесия; полевая десорбция, вторичная ионно-ионная эмиссия, атомно-ионная эмиссия, лазерная десорбция и полевое испарение ионов из раствора при атмосферном давлении. Типы зарегистрированных ионов сопоставлены с отрицательными ионами, существующими в конденсированных сульфатах щелочных металлов. Обсуждены отличия между ионами в газовой и конденсированных фазах, среди которых основное — это отсутствие двухзарядного сульфат-аниона в газовой фазе. Также рассмотрены теоретические оценки стабильности изолированного сульфат-аниона.

В неорганической химии большую роль играют многозарядные анионы, которые рассматриваются как составляющая структурная единица кристаллов, расплавов и растворов ионных неорганических соединений. Определены разнообразные свойства этих анионов, но необходимо помнить, что все работы, связанные с многозарядными анионами выполнены при изучении конденсированных фаз. Это означает, что все полученные результаты дают свойства не собственно индивидуального аниона, а аниона при наличии некоторой среды, которая оказывает свое воздействие.

Возникает вопрос: каковы свойства изолированных многозарядных анионов? Однако ответа на него нет. Более того, нет ясности, существуют ли вообще изолированные многозарядные анионы. Так при исследовании газовой фазы и молекулярных пучков ни один из многозарядных анионов к настоящему времени не обнаружен. В настоящей работе рассмотрим эту проблему на примере двухзарядного сульфат-аниона — типичного представителя класса многозарядных анионов.

#### 1. Отрицательные ионы в конденсированных сульфатах щелочных металлов

Основным отрицательным ионом в сульфатах щелочных металлов является сульфат-анион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Определена структура сульфат-аниона в кристаллах [1], расплавах [2] и растворах [3]. В растворах определена среднеионная активность сульфат-аниона [4] и его индивидуальная активность [5]. Изучены колебательные спектры  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристаллах [6], расплавах [7] и растворах [8] и определено его силовое поле [9]. В растворах определены термодинамические характеристики сульфат-аниона: энтальпия образования и энтропия [10]. Здесь приведе-

\* Обзорная статья.

ны ссылки только на последние работы, которые оказались под рукой. Общее количество работ в этой области исчисляется сотнями.

При облучении кристаллов сульфатов рентгеновскими лучами в них образуются отрицательные ионы  $\cdot\text{SO}_3^-$  и  $\cdot\text{SO}_4^-$  [11], которые регистрируются посредством ЭПР-спектроскопии. Отрицательный ион  $\cdot\text{SO}_4^-$  также образуется при фотоллизе водных растворов сульфатов [12] и персульфатов [13]. Для иона  $\cdot\text{SO}_4^-$  (анион-радикала, как его называют) изучены механизм взаимодействия с компонентами раствора и определены константы скорости соответствующих реакций.

При исследовании водных растворов сульфатов щелочных металлов многими исследователями сделан вывод о существовании однозарядных отрицательных ионов  $\text{MSO}_4^-$  или, как их называют, ионных пар. Для них определены термодинамические константы устойчивости. Библиографию работ, посвященных ионам  $\text{MSO}_4^-$ , можно посмотреть в справочнике [14] и в обзоре [15].

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Каким образом исследователи приходят к выводу, что в сульфатах щелочных металлов присутствуют те или иные ионы? На наш взгляд, в большинстве работ состав ионов просто постулируется, скажем из стехиометрии, и исходя из заданной модели определяются свойства ионов. Типичный пример — работы по определению констант устойчивости ионных пар  $\text{MSO}_4^-$ . К более прямым свидетельствам надо отнести спектроскопические методы: ЭПР-спектроскопия при обнаружении анион-радикала  $\cdot\text{SO}_4^-$  и колебательная спектроскопия при изучении сульфат-аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Однако и здесь приписываемый заряд вытекает из задаваемой модели.

## 2. Отрицательные ионы в парах сульфатов щелочных металлов

Рассмотрим какие ионы существуют в парах сульфатов щелочных металлов при высоких температурах, для чего обратимся к результатам, полученным методом ионно-молекулярных равновесий (характеристику метода смотри в работах [16, 17]). Исследования проведены при низких давлениях ( $< 1$  Па), что позволяет говорить об изучении свойств именно изолированных ионов.

Исследование ионно-молекулярных равновесий возникло на базе высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом и является логическим продолжением таких исследований. Поэтому удобно привести полученные результаты по отрицательным серосодержащим ионам вместе с результатами работ по исследованию испарения сульфатов щелочных металлов высокотемпературной масс-спектрометрией с ионизацией электронным ударом.

В работах с ионизацией электронным ударом (см. библиографию в справочнике [18], а также работу [19]) молекулярный пучок, образованный из паров сульфатов щелочных металлов ( $T = 1000 - 1400$  К), подвергается электронной бомбардировке. Зарегистрированы положительные ионы (родительские и осколочные):  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{SO}_2^+$ ,  $\text{M}^+$ ,  $\text{M}_2\text{O}^+$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_4^+$ , анализ которых привел к выводу, что сульфаты щелочных металлов при испарении образуют индивидуальные молекулы  $\text{M}_2\text{SO}_4$  и также диссоциируют на кислород, атомы щелочных металлов и диоксид серы. Надежно установлено, что степень диссоциации падает от сульфата лития (в паре практически только продукты диссоциации) к сульфату цезия (в паре практически только молекулы  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ).

Основное отличие при исследовании ионно-молекулярных равновесий заключается в отсутствии внешнего источника ионизации (электрон-

Таблица 1

Масс-спектр отрицательных ионов над сульфатами щелочных металлов [22] (в относительных единицах)

Вещество	T, K	$\cdot\text{SO}_2^-$	$\cdot\text{SO}_3^-$	$\cdot\text{SO}_4^-$	$\text{MSO}_4^-$	$\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	1345	6,5	100	19	3840	4210
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1344	8,3	100	8,3	66	13
$\text{K}_2\text{SO}_4$	1326	47	100	2,3	73	2,3
$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	1210	35	100	1,8	52	—*
$\text{Cs}_2\text{SO}_4$	1210	34	100	4,5	247	—*

\* Не измерялись, поскольку их массовые числа превышали возможный диапазон используемого анализатора.

ного удара). Соответственно в этих исследованиях нельзя обнаружить нейтральные продукты испарения, зато можно зарегистрировать ионы, находящиеся непосредственно в парах исследуемых соединений.

В работе [20] изучены положительные ионы в парах сульфатов калия и цезия. Зарегистрированы ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cs}_3\text{SO}_4^+$  ( $T=1100-1300\text{ K}$ ) и определены энергии диссоциации  $D(\text{K}_2\text{SO}_4-\text{K}^+) = 205 \pm 12$ ,  $D(\text{Cs}_2\text{SO}_4-\text{Cs}^+) = 188 \pm 17$  кДж/моль.

В работах [21—23] нами исследованы отрицательные ионы в парах сульфатов щелочных металлов. Зарегистрированные ионы и их относительные интенсивности приведены в табл. 1 ( $T=1000-1400\text{ K}$ ).

Формально эти ионы можно разбить на три группы: 1)  $\cdot\text{SO}_2^-$ ,  $\cdot\text{SO}_3^-$ ,  $\cdot\text{SO}_4^-$  — одноядерные серосодержащие ионы, их образование скорее всего связано с диссоциацией сульфатов щелочных металлов при нагревании; 2)  $\text{MSO}_4^-$  — продукт гетеролитической диссоциации молекулы сульфата щелочного металла по первой ступени; 3)  $\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$  — это ионно-молекулярный ассоциат, образующийся за счет электростатического катион-анионного взаимодействия.

В парах двойных систем  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  обнаружены смешанные ассоциированные отрицательные ионы  $\text{Li}_2\text{KS}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{LiK}_2\text{S}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{Na}_2\text{KS}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{NaK}_2\text{S}_2\text{O}_8^-$ .

Двухзарядного отрицательного иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в парах сульфатов щелочных металлов не обнаружено. В ряде случаев мы наблюдали отрицательные ионы малой интенсивности с отношением массы к заряду  $m/e=48$ , однако более внимательное изучение изотопного распределения с уверенностью позволило сделать вывод, что это не  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для иона  $\text{SO}_4^{2-}$  должен был бы наблюдаться сигнал, соответствующий изотопу  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  с  $m/e=49$  на уровне 4% от  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  ( $m/e=48$ ), а в регистрируемом масс-спектре этого изотопа не было. На его месте был виден только фон, составляющий всего 0,5% от интенсивности сигнала с  $m/e=48$ .

Таким образом, исследование испарения сульфатов щелочных металлов высокотемпературной масс-спектрометрией с ионизацией электронным ударом и ионно-молекулярные равновесия по существу дополняют друг друга. Первый метод дает информацию о нейтральных продуктах испарения, а второй — о ионах, существующих в паре. В обоих случаях объект исследования один и тот же — насыщенный пар неорганических соединений, образующийся при нагревании вещества, где вместе присутствуют нейтральные и заряженные частицы (концентрация нейтральных молекул  $\approx 10^{15}\text{ см}^{-3}$ , ионов  $10^2-10^8\text{ см}^{-3}$ ). Отличия появляются на стадии регистрации. При ионизации электронным ударом

регистрируются ионы, образующиеся из нейтральных продуктов испарения вне эффузионной камеры. Термические ионы из эффузионной камеры в этих условиях не видны, поскольку расположение потенциалов в ионном источнике таково, что они не могут проникнуть в масс-анализатор. При исследовании ионно-молекулярных равновесий уже нейтральные молекулы выпадают из поля зрения экспериментатора, так как нет внешних источников ионизации. Отметим, что в настоящее время созданы ионные источники [16, 17], позволяющие проводить оба типа исследований в ходе одного эксперимента.

Из измеренных ионных токов рассчитаны константы равновесия ряда ионно-молекулярных реакций, определены их энтальпии и рассчитаны энергетические характеристики серосодержащих отрицательных ионов [21, 22] (см. табл. 2).

Таблица 2

Энергетические характеристики отрицательных серосодержащих ионов

Ион	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	Ион	$D^*$ , кДж/моль
$\cdot\text{SO}_3^-$	$-602 \pm 6$	$\text{Li}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$	325
$\cdot\text{SO}_4^-$	$-743 \pm 9$	$\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$	278
$\text{LiSO}_4^-$	$-1041 \pm 12$	$\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$	267
$\text{NaSO}_4^-$	$-976 \pm 13$	$\text{LiK}_2\text{S}_2\text{O}_8^-$	287
$\text{KSO}_4^-$	$-992 \pm 12$	$\text{Li}_2\text{KS}_2\text{O}_8^-$	373
$\text{RbSO}_4^-$	$-982 \pm 12$	$\text{NaK}_2\text{S}_2\text{O}_8^-$	276
$\text{CsSO}_4^-$	$-998 \pm 12$	$\text{Na}_2\text{KS}_2\text{O}_8^-$	273

\* Энергия диссоциации для процесса  $\text{M}_2\text{M}'\text{S}_2\text{O}_8^- = \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{M}'\text{SO}_4^-$ ; ее погрешность оценивается в  $\pm 30$  кДж/моль.

### 3. Исследования отрицательных ионов в сульфатах щелочных металлов методами масс-спектрометрии

Как уже отмечалось, при определении свойств ионов в конденсированных фазах исследователям вначале необходимо установить, какие ионы существуют в данном химическом веществе. Наиболее прямой ответ можно получить при использовании масс-спектрометрии, где непосредственно измеряется отношение массы к заряду регистрируемого иона. Остальные методы (в том числе спектральные и хроматографические) при решении этого вопроса относятся к косвенным. В них при определении состава ионов, в той или иной мере, используются заложенные модельные представления о виде возможных ионов.

В предыдущем разделе рассмотрены результаты исследования отрицательных ионов в парах сульфатов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий. Зарегистрированные ионы эмитируются с поверхности (в условиях эксперимента давление в эффузионной камере  $< 1$  Па и частота столкновений в газовой фазе пренебрежимо мала). Процесс образования ионов обусловлен термическим нагревом препарата и называется поверхностной ионизацией (более точным в данном случае будет термин самоионизация). Отличительной особенностью такого процесса является то, что получаемые ионы находятся в равновесии с конденсированной фазой, что дает возможность определить их энергетические характеристики.

В настоящее время существуют другие методы получения ионов из конденсированных сред. Их существенное отличие от ионно-молекулярных равновесий — это использование сильных (экстремальных) физических воздействий на исследуемое вещество с энергией в несколько килоэлектрон-вольт (в ионно-молекулярных равновесиях энергия теплового нагрева соответствует  $\approx 0,1$  эВ). В таких условиях ионы получают в существенно неравновесных условиях; при этом не требуется предварительного нагрева исследуемого вещества до высоких температур. В данной области терминология еще окончательно не сложилась (см. напр. [24]). Мы будем ориентироваться на русские названия, использованные в обзоре [25].

Полевая десорбция [26—28]. Исследуемый препарат помещается в матрицу из органического полимера (поливиниловый спирт, полиэтиленоксид с водой), которая закрепляется на специально обработанном металлическом катоде с микроостриями. Катод нагревается до  $100\text{—}150^\circ\text{C}$ ; при этом матрица размягчается и ионы могут диффундировать по поверхности. При приближении иона к микроострию под действием сильного электрического поля ( $10^6$  В/см) он испаряется и регистрируется.

Вторичная ионно-ионная эмиссия (вторичная ионная масс-спектрометрия) (см. обзоры [24, 29]). Твердый образец подвергается воздействию высокоэнергетического пучка положительных ионов ( $\text{Ag}^+$ ,  $1\text{—}4$  кэВ,  $10^{-10}\text{—}10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Регистрируются образуемые вторичные ионы, которые получают вследствие следующих процессов (см. подробнее [29]):

прямая десорбция существующих ионов в конденсированной фазе, катионизация и анионизация молекул в переходном слое, ионизация электронами нейтральных молекул в переходном слое.

Атомно-ионная эмиссия (бомбардировка быстрыми атомами) (см. обзор [29]). Схема эксперимента аналогична вторичной ионно-ионной эмиссии, только вместо высокоэнергетического пучка ионов используют пучок нейтральных атомов ( $\text{Ag}$ ,  $\approx 5$  кэВ). Существует также отличие от вторичной ионно-ионной эмиссии при подготовке образца. Бомбардировке обычно подвергается не твердая поверхность, а раствор исследуемого вещества в глицерине. Механизм образования ионов в целом такой же.

Лазерная десорбция (см. обзор [30]). Твердое вещество подвергается лазерному облучению с энергией  $\approx 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, регистрируются получаемые при этом ионы. Выделяют следующие механизмы образования ионов:

термическое испарение ионов с поверхности соли, термическое испарение нейтральных молекул с последующей ионизацией в газовой фазе, испарение ионов и молекул благодаря коллективным, неравновесным процессам при облучении конденсированной фазы, образование ионов в плазме, генерируемой лазером.

Полевое испарение из растворов при атмосферном давлении [31]. В последнее время интенсивно развиваются методы масс-спектральной регистрации ионов, существующих в растворах электролитов. В работе [31] для этого предложен следующий путь. Раствор под действием электрического поля разбрызгивается на мелкие заряженные капли. Поскольку радиус образуемых капель мал, то около них создается высокая напряженность электрического поля. В результате ионы, существующие в растворе, могут преодолеть потенциальный барьер и испариться из капли. Сейчас также развиваются несколько иные подходы к этой задаче (см. [32]).

Таблица 3

## Основные ионы, зарегистрированные из сульфата натрия

Метод	Вид препарата	$SO_4^{2-}$	$SO_n^- (n \leq 4)$	$HSO_4^-$	$NaSO_4^-$	$Na_2S_2O_8^-$	$Na^+$	$Na_2SO_4^+$	Литература
Ионно-молекулярные равновесия	Расплав	Нет	+	-	+	+	+	+	[20—23]
Полевая десорбция	В органической полимерной матрице	Нет*	-	+	-	-	+	+	[26—28]
Вторичная ионно-ионная эмиссия	Твердый	Нет	+	-	-	-	+	+	[33—35]
Атомно-ионная эмиссия	Раствор в глицерине	Нет	-	+	+	-	+	+	[36]
Лазерная десорбция	Твердый	Нет	+	-	+	-	+	+	[37]
Полевая десорбция ионов из раствора	Водный раствор	Нет	-	+	-	-	+	-	[31]**

\* В работе [27] зарегистрирован сигнал с отношением  $m/e=48$ , который авторы отнесли к  $SO_4^{2-}$ . Однако в более поздней работе [28] при более тщательном проведении эксперимента  $SO_4^{2-}$  не обнаружен, что ставит под сомнение интерпретацию авторов работы [27].

\*\* Авторы сообщают, что из растворов сульфата  $SO_4^{2-}$  не обнаружено, однако при этом не говорят, какие другие сигналы были при этом видны.

Все описанные выше методы применялись для исследования сульфата натрия. Вид зарегистрированных ионов приведен в табл. 3.

Основной результат, с нашей точки зрения, заключается в том, что двухзарядный отрицательный ион  $SO_4^{2-}$  не обнаружен ни одним из методов.

Образование ионов  $HSO_4^-$  и  $\cdot SO_n^- (n \leq 4)$  в масс-спектре напрямую связано с состоянием образца сульфата натрия. При исследовании сульфата натрия в растворах наблюдается появление иона  $HSO_4^-$ , ионы  $\cdot SO_n^-$  не обнаружены. Все происходит наоборот при исследовании твердого сульфата натрия. Появление ионов  $\cdot SO_n^-$  над твердым сульфатом натрия связано, на наш взгляд, с частичной диссоциацией препарата при внешнем воздействии.

Отрицательный ион  $NaSO_4^-$  обнаружен при исследовании сульфата натрия тремя методами из шести, причем он зарегистрирован и над твердым сульфатом, и над его раствором. Вызывает удивление отсутствие этого иона в полевой десорбции и вторичной ионно-ионной эмиссии.

#### 4. Теоретические исследования сульфат-аниона

Расчету электронного строения  $SO_4^{2-}$  посвящено много квантово-химических расчетов. В таблице 4 приведены результаты неэмпирических расчетов методом Хартри — Фока [38—43] (полуэмпирических расчетов проведено существенно больше). Оценка стабильности получена двумя путями.

Согласно теореме Купманса энергия высшей заполненной молекулярной орбитали в  $SO_4^{2-} \epsilon(t_1)$  с обратным знаком равняется вертикальному потенциалу ионизации двухзарядного аниона  $SO_4^{2-}$ , который в

Таблица 4

## Результаты неэмпирических расчетов сульфат-аниона

Год	Базис	EA ( $\cdot\text{SO}_4^-$ ), эВ согласно теореме Купманса	EA ( $\cdot\text{SO}_4^-$ ), эВ из общей энергии
1970	минимальный	-4,60	[38]
1971	double zeta GTO	-1,39	[39]
1974	расширенный	+0,37	-14,0* [40]
1980	STO-3G	-8,06	[41]
1980	расширенный	+0,26	[41]
1981	44-31G		-1,0** [42]
1986	расширенный	+0,24	[43]

\* Из энтальпии реакции  $\text{S} + 4\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_4^{2-}$ .\*\* Из энтальпии реакции  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

свою очередь численно равен второму средству к электрону группировки  $\cdot\text{SO}_4$ , или соответственно первому средству к электрону однозарядного отрицательного иона  $\cdot\text{SO}_4^-$

$$-\epsilon(t_1) = IP(\text{SO}_4^{2-}) = EA(\cdot\text{SO}_4^-)$$

где  $IP$  — потенциал ионизации;  $EA$  — средство к электрону.

Другой подход связан с использованием разности полных энергий, определенных методом Хартри — Фока, что дает оценку энтальпии соответствующей реакции с последующим расчетом энтальпии образования  $\text{SO}_4^{2-}$ . Отсюда, используя энтальпию образования  $\cdot\text{SO}_4^-$ , определенную методом ионно-молекулярных равновесий [21, 22], также можно рассчитать второе средство к электрону

$$EA(\cdot\text{SO}_4^-) = \Delta_f H_0^0(\cdot\text{SO}_4^-) - \Delta_f H_0^0(\text{SO}_4^{2-}).$$

Квантовохимические расчеты  $\text{SO}_4^{2-}$  также проведены методом  $X_\alpha$  [41, 44], однако прямое сопоставление их с результатами, полученными методом Хартри — Фока, невозможно. Расчет анионов в методе  $X_\alpha$  проводится при помещении их в заряженную сферу Ватсона (для  $\text{SO}_4^{2-}$  заряд на сфере +2) для моделирования действия кристаллического поля. Это приводит к значительному уменьшению орбитальной энергии наивысшей занятой орбитали ( $\epsilon(t_1) = (-7) - (-11)$  эВ в зависимости от значения  $\alpha$ ); однако этот результат уже не относится к изолированному аниону  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тем не менее, в работе [44]

упоминается, что при уменьшении заряда на сфере Ватсона с +2 до +1 при расчете самосогласованного поля  $\text{SO}_4^{2-}$  не была достигнута сходимость. Это дает основания считать, что расчеты методом  $X_\alpha$  предсказывают нестабильное состояние для изолированного аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В таблице 5 приведены оценки устойчивости  $\text{SO}_4^{2-}$  из расчетов энергии кристаллической решетки сульфатов щелочных металлов

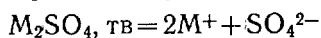


Таблица 5

## Энтальпия образования сульфат-аниона из расчетов энергии кристаллической решетки

Год	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	EA ( $\cdot\text{SO}_4^-$ ), эВ	Литература
1951	-745	0,01	[45]
1961	-741	-0,03	[46]
1968	-708	-0,36	[47]
1975	-753	0,09	[48]
1975	-758	0,14	[49]
1985	-657	-1,0	[22, 50, 51]

Поскольку энтальпии образования  $M_2SO_4$ ,  $tv$  и  $M^+$  хорошо известны (см. [18]), то из энергии кристаллической решетки можно рассчитать энтальпию образования  $SO_4^{2-}$ . Из нее, используя энтальпию образования  $\cdot SO_4^-$ , определенную методом ионно-молекулярных равновесий, мы получаем второе сродство к электрону  $\cdot SO_4^-$  — меру устойчивости  $SO_4^{2-}$  к выбросу одного электрона.

Как видно из таблиц 4 и 5 теоретические расчеты дают сильно отличающиеся оценки стабильности сульфат-аниона: от существенно нестабильного состояния в газовой фазе ( $EA(\cdot SO_4^-) < 0$ ) до слабо связанного состояния ( $EA(\cdot SO_4^-) \approx 0,3$  эВ).

## 5. Обсуждение результатов

Разными масс-спектральными методами в равновесных и неравновесных условиях обнаружены отрицательные ионы  $\cdot SO_n^-$  ( $n \leq 4$ ),  $MSO_4^-$ ,  $M_3S_2O_8^-$ . Двухзарядного отрицательного иона  $SO_4^{2-}$  не обнаружено. Это означает, что  $SO_4^{2-}$  как изолированный ион неустойчив и время жизни  $SO_4^{2-}$ , если он вообще существует в газовой фазе, менее  $10^{-8}$  с.

Отсюда можно сформулировать основной вывод нашей работы. Свойства двухзарядного сульфат-аниона в конденсированных и газовой фазах существенно отличаются. Это приводит к тому, что химия отрицательных ионов в конденсированных сульфатах и их паре совершенно различна. В конденсированных сульфатах — основной отрицательный ион  $SO_4^{2-}$ , однозарядные ионы  $\cdot SO_4^-$  и  $MSO_4^-$  образуются в небольших количествах, причем  $\cdot SO_4^-$  неустойчив. При переходе к газовой фазе картина меняется на обратную: однозарядные  $\cdot SO_4^-$  и  $MSO_4^-$  — это основные устойчивые ионы, двухзарядного сульфат-аниона нет. Кроме этого в газовой фазе обнаружен ассоциированный отрицательный ион  $M_3S_2O_8^-$ , аналоги которого в конденсированной фазе отсутствуют.

Сам по себе вывод о неустойчивости изолированного  $SO_4^{2-}$  не нов. Однако сейчас можно сказать, что он получил экспериментальное подтверждение. Отрицательный результат поиска  $SO_4^{2-}$  масс-спектральными методами — это положительное заключение о его неустойчивости.

Рассмотрим следующую проблему, стоящую в этой связи перед неорганической химией. Химический подход к рассмотрению свойств конденсированных сред заключается в выделении некоторых молекулярных образований (молекул или ионов) и далее в объяснении свойств среды через свойства этих составляющих. Такой подход также встречается и во многих физических моделях, особенно при статистическом описании конденсированных фаз. Что же получается в случае сульфатов? Составляющая единица — сульфат-анион — сама по себе нестабильна и не существует.

Можно отметить два пути, используемых для объяснения этой ситуации.

Во-первых, вводят механизмы стабилизации сульфат-аниона в конденсированных фазах. В случае кристаллов и расплавов это будет стабилизация через влияние кристаллической решетки, в растворах посредством сольватации. В настоящее время проведены расчеты в заряженной сфере Ватсона, моделирующей энергию кристаллического поля, которые действительно показывают, что  $SO_4^{2-}$  стабилен в этих условиях [41, 44]. Но здесь необходимо отметить условность таких расчетов. В реальной ситуации подобной сферы нет, особенно в случае растворов. Кроме того, описанные нами результаты налагают еще одно требование к таким расчетам, которое к настоящему времени никем не



рассматривалось. Механизм стабилизации  $\text{SO}_4^{2-}$  должен также объяснить тот факт, что однозарядный ион  $\cdot\text{SO}_4^-$  при переходе из газовой фазы в конденсированную становится неустойчив.

Интересно отметить, что на этом пути нас ждет следующая ситуация. Фраза «сульфаты щелочных металлов состоят из  $\text{M}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ » должна будет подразумевать, что  $\text{SO}_4^{2-}$  не существует вне и без среды, хотя  $\text{SO}_4^{2-}$  и выбран как кирпичик, составляющий тело. Особенно интересно такая ситуация будет выглядеть в химии растворов, где разбиение сольватного комплекса на центральное ядро и оболочку будет уже только формальным и не отражающим сути дела.

Существует и второй путь. Из полученных результатов можно сделать вывод о наличии значительных ковалентных связей между сульфат-анионом и катионами щелочных металлов в сульфатах. Однако это подразумевает несколько неприятных моментов для существующего химического мышления. Сульфат-аниону в этом случае будет отвечать заряд не  $-2$ , а меньший по абсолютной величине. При описании кристаллов и расплавов такой подход не должен вызвать больших трудностей, и сам по себе здесь он естественен. Существенно большие затруднения возникнут в химии растворов, где сульфат-анион участвует в явлениях переноса при электролизе. Также на этом пути возникает много вопросов в связи с переинтерпретацией многочисленных результатов, полученных для двухзарядного сульфат-аниона (например в работах [1—10]).

В то же время полученные результаты показывают, что  $\text{MSO}_4^-$  и  $\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$  устойчивые отрицательные ионы. Этот факт позволяет дать две рекомендации исследователям конденсированных фаз:

при описании свойств концентрированных растворов и расплавов попробовать использовать ассоциированные отрицательные ионы  $\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$ ; при решении вопроса, как устроены ионные пары  $\text{MSO}_4^-$  в растворах (контактные это пары или сольватные) использовать полученные нами энергетические характеристики изолированных отрицательных ионов  $\text{MSO}_4^-$ .

Очевидно, что все сказанное в этом разделе относится не только к сульфат-аниону, но и ко всем многозарядным анионам в неорганической химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Wyckoff R. W. Crystal Structures. 2nd ed. New York: Interscience publ., 1964, vol. 2 and Supplement.
- Miyake M. et al. J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 1979, vol. 75, № 5, p. 1169—1178.
- Caminiti R. Chem. Phys. Lett., 1983, vol. 96, № 3, p. 390—394.
- Goldberg R. N. J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1981, vol. 10, № 3, p. 671—764.
- Hurlen T. Acta chem. scand., 1983, vol. A37, № 9, p. 739—742.
- Lopez-Bote M. A., Montero S. J. Ram. Spectr., 1980, vol. 9, № 6, p. 386—392.
- Giiffiths T. R., King K. J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 1981, vol. 77, № 11, p. 2762—2776.
- Adams R. W., Fuller K. A., Downing H. D. J. Opt. (Soc. Amer.), 1982, vol. 72, № 7, p. 893—894.
- Alvares S., Tabacik V., Cazabo J. J. Mol. Struct., 1984, vol. 106, № 3/4, p. 293—300.
- J. Chem. Thermodyn., 1978, vol. 10, № 10, p. 903—906.
- Morton J. R., Bishop D. M., Randić M. J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, № 6, p. 1885—1888.
- Hayon E., McGarvey J. J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, № 5, p. 1472—1477.
- Dogliotti L., Hayon E. J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, № 8, p. 2511—2516.
- Термические константы веществ: Справочник в 10 томах/ Отв. ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1963—1982 гг.
- Millero F. J., Schreiber D. R. Amer. J. Science, 1982, vol. 282, № 9, p. 1508—1540.

16. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
17. Sidorov L. N., Zhuravleva L. V., Sorokin I. D. *Mass Spectr. Rev.*, 1986, vol. 5, p. 73—97.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х томах/ Отв. ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978—1983 гг.
19. Lau K. H. et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, № 12, p. 3041—3048.
20. Кудин Л. С. и др. Теплофизика высоких температур, 1978, т. 16, № 3, с. 504—510.
21. Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Вовк О. М. Теплофизика высоких температур, 1985, т. 23, № 2, с. 291—299.
22. Вовк О. М., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н. Отрицательные ионы в насыщенном паре сульфатов щелочных металлов. Рукопись деп. в ВИНТИ 15.04.87. № 6912—В87.
23. Рудный Е. Б. и др. Теплофизика высоких температур, 1986, т. 24, № 1, с. 62—69.
24. Honig R. E. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, 1985, vol. 66, № 1, p. 31—54.
25. Галь Л. Н., Туркина М. Я. *Успехи химии*, 1985, т. 54, № 5, с. 741—764.
26. Schulten H.-R., Rollgen F. W. *Org. Mass Spectrom.*, 1975, vol. 10, № 8, p. 649—659.
27. Anbar M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, № 24, p. 7195—7197.
28. Ott K. H. et al. *Org. Mass Spectrom.*, 1980, vol. 15, № 8, p. 419—422.
29. Pachuta S. J., Cooks R. G. In: *Desorption Mass Spectrometry. Are SIMS and FAB the same?* ACS Symp. Ser. Washington, 1985, № 291, p. 1—42.
30. Hillekamp F., Karas M., Rosmarinowsky J. In: *Desorption Mass Spectrometry. Are SIMS and FAB the same?* ACS Symp. Ser. Washington, 1985, № 291, p. 69—82.
31. Thomson B. A., Iribarne J. V. *J. Chem. Phys.*, 1979, vol. 71, № 11, p. 4451—4463.
32. Александров М. Л. и др. *Ж. аналит. химии*, 1985, т. 40, № 9, с. 1570—1580.
33. Marien J., De Pauw E. *Bull. Soc. chim. belg.*, 1979, vol. 88, № 3, p. 115—121.
34. Marien J., De Pauw E. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1982, vol. 43, № 4, p. 233—247.
35. Ganjei J. D., Colton R. J., Murday J. S. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1981, vol. 37, № 1, p. 49—65.
36. Javanaud C., Eagles J. *Org. Mass Spectrom.*, 1983, vol. 18, № 3, p. 93—98.
37. Bruynseels F. J., van Grieken R. E. *Analyt. Chem.*, 1984, vol. 56, № 6, p. 871—873.
38. Hillier I. H., Saunders V. R. *Int. J. Quant. Chem.*, 1970, vol. 4, № 2, p. 203—215.
39. Gelius U., Roos B., Siegbahn P. *Theoret. Chim. Acta*, 1971, vol. 23, N 1, p. 59—66.
40. Johansen H. *Theoret. chim. acta*, 1974, vol. 32, № 3, p. 273—278.
41. Barber M., El-Issa B. D., Hinchliffe A. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1980, vol. 76, № 4, p. 441—445.
42. Baird N. C., Taylor K. F. *J. Comp. Chem.*, 1981, vol. 2, № 3, p. 225—230.
43. Коновалов С. П., Соломоник В. Г. *Координац. химия*, 1986, т. 12, № 4, с. 463—469.
44. Johnson K. H., Smith F. C. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1971, vol. 5, № 1, p. 429—441.
45. Яцимирский К. Б. *Термохимия комплексных соединений*. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 251 с.
46. Ladd M. F. C., Lee W. H. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1961, vol. 26, № 3/4, p. 216—220.
47. Ladd M. F. C., Lee W. H. *J. Inorg. Nucl. and Chem.*, 1968, vol. 30, № 1, p. 330—331.
48. Гребенщиков Р. Г. *Ж. прикл. химии*, 1975, т. 48, № 2, с. 283—286.
49. Jenkins H. D. B. *Mol. Phys.*, 1975, vol. 30, № 6, p. 1843—1852.
50. Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н. Тезисы докл. XV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Киев, 1985, часть 1, с. 293.
51. Рудный Е. Б. Оценка энтальпий образования двухзарядных анионов  $SO_4^{2-}$  и  $CrO_4^{2-}$ . Рукопись деп. в ВИНТИ 29.10.85. № 8374—В85.