

УДК 541.51 © 1990 г.

*Е. Б. Рудный, О. В. Кузнецова, Е. А. Кайбичева,  
Л. Н. Сидоров*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ $PtO_2$ МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральной регистрацией отрицательных ионов измерены константы равновесия реакций с участием  $PtO_2^-$ . Определены энтальпии образования  $\Delta_f H_0^\circ(PtO_2^-) = -66 \pm 18$  кДж/моль и сродство к электрону  $EA(PtO_2) = 262 \pm 19$  кДж/моль.

Регистрация отрицательного иона  $PtO_2^-$  при исследовании кислород-содержащих отрицательных ионов вольфрама [1] послужила поводом для выполнения данной работы. Образование  $PtO_2^-$  происходило при испарении системы  $Na_2WO_4 - Na_2SO_4$  из платинового тигля при 1255–1430 К. Как и остальные отрицательные ионы,  $PtO_2^-$  образовывался внутри эффузионной камеры Кнудсена и находился в равновесии с конденсированными фазами. Образование  $PtO_2^-$  можно связать с тем, что в условиях эксперимента создавались сравнительно большие давления кислорода и электронов. Ранее  $PtO_2^-$  наблюдался при вторичной ионно-ионной эмиссии [2] и электрическом разряде [3]. Термодинамические свойства  $PtO_2^-$  не известны. Газофазная молекула  $PtO_2$  образуется при окислении платины кислородом [4–9] и для нее надежно определена энергия Гиббса.

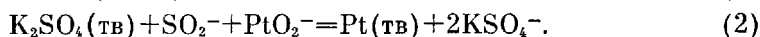
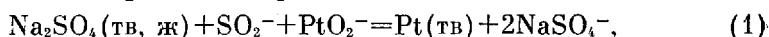
Цель данной работы — определение энтальпии образования отрицательного иона  $PtO_2^-$  и сродства к электрону  $PtO_2$ .

**Эксперимент.** Работа проведена на масс-спектрометре MX-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [10]. Исследуемые системы испарялись из платинового тигля диаметром 12, высотой 12 мм с диаметром эффузионного отверстия 0,3–0,8 мм. Температура измерялась Pt–Pt/Rh (10%) термопарой. Погрешность измерения температуры  $\pm 3$  К. Ионные токи регистрировались канальным электронным множителем ВЭУ-6.

**Измерение констант равновесия с участием  $PtO_2^-$ .** Отрицательный ион  $PtO_2^-$  наблюдался при испарении систем  $\{xNa_2WO_4 + (1-x)Na_2SO_4\}$  ( $x = 0,17$  и  $0,97$ ), сульфата калия и системы NiO– $K_2SO_4$ . Зарегистрированные отрицательные ионы приведены в табл. 1.

В парах системы  $Na_2WO_4 - Na_2SO_4$  ион  $PtO_2^-$  был обнаружен как побочный результат. Результаты, относящиеся к вольфрамсодержащим отрицательным ионам, приведены в [11]. Для более надежного определения энтальпии образования  $PtO_2^-$  проведен эксперимент по испарению сульфата калия. Подобный эксперимент проводился в [10], однако тогда иону  $PtO_2^-$  не было уделено внимание. Также  $PtO_2^-$  наблюдался при испарении системы NiO– $K_2SO_4$ . Этот эксперимент был проведен для определения энтальпии образования  $NiO_2^-$ . Результаты, относящиеся к иону  $NiO_2^-$ , будут описаны в отдельной работе.

Измерены константы равновесия реакций



Если не оговаривается особо, вещество участвует в реакции в газофазном состоянии.

Константа равновесия реакций (на примере (1)) имеет вид

$$K_p(1) = \frac{p(NaSO_4^-)^2}{p(SO_2^-)p(PtO_2^-)} \frac{a(Pt)}{a(Na_2SO_4)}$$

## Масс-спектры отрицательных ионов

Номер опыта	Система	Ион (относительная интенсивность) *
1	0,17Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> - - 0,83Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1430 К	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (160), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1000), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (120), NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (722), WO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,22), WO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (3,0), NaWO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (140), Na <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> (110), Na <sub>3</sub> SWO <sub>8</sub> <sup>-</sup> (26), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (53)
2	0,97Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> - - 0,03Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1387 К	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (32), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (290), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (29), NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (47), WO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (5,5), WO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (42), NaWO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (1000), Na <sub>3</sub> SWO <sub>8</sub> <sup>-</sup> (7,1), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (19)
3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1308 К	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (480), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1000), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (23), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (780), K <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> (19), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (14)
4	NiO - K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1300 К	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (730), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1000), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (12), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (500), K <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> (12), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (2,7), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (40)

\* Приведены ионные токи, измеренные электронным умножителем. Для PtO<sub>2</sub><sup>-</sup> приведен ионный ток изотопа с массовым числом 227, для серосодержащих ионов — изотопов <sup>32</sup>S, для вольфрамсодержащих ионов — <sup>186</sup>W, для калийсодержащих — <sup>39</sup>K.

Отношение парциальных давлений ионов рассчитано из отношения измеренных ионных токов

$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I(A^-)}{I(B^-)} \frac{M(A^-)}{M(B^-)} \frac{i(B^-)}{i(A^-)},$$

где  $p$  — парциальное давление;  $I$  — ионный ток изотопа, измеренный на умножителе;  $M$  — масса;  $i$  — содержание измеряемого изотопа.

Активность платины во всех экспериментах принята равной единице, поскольку испарение проводилось из платинового тигля.

Активность сульфата натрия в эксперименте 1 определена с использованием ассоциированного отрицательного иона Na<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>

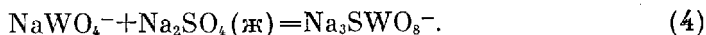
$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{p(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)}{p(\text{NaSO}_4^-)} \frac{1}{K_p(3)},$$

где  $K_p(3)$  — константа равновесия реакции



Согласно [12],  $\ln K_p(3) = 1285/T - 1,672$ .

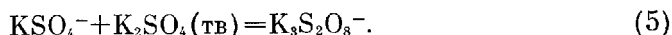
В эксперименте 2 интенсивность иона Na<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> была ниже предела чувствительности и активность сульфата натрия определялась из отношения ионных токов Na<sub>3</sub>SWO<sub>8</sub><sup>-</sup> и NaWO<sub>4</sub><sup>-</sup> и константы равновесия реакции



Согласно [1],  $\ln K_p(4) = 2990/T - 3,14$ .

В эксперименте 3 активность сульфата калия принята равной единице, поскольку сульфат калия и платина не образуют твердых растворов.

В эксперименте 4 активность сульфата калия определялась из отношения ионных токов K<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> и KSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и константы равновесия реакции



Согласно [10],  $\ln K_p(5) = -2598/T - 0,493$ .

Подставляя выражение для активности в константу равновесия реакций (1) и (2) и переходя от отношения парциальных давлений к ионным токам, получаем расчетные формулы

$$\ln K_p(1) = \ln \frac{I(\text{NaSO}_4^-)^3}{I(\text{PtO}_2^-)I(\text{SO}_2^-)I(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K_p(3) - 1,896$$

для эксперимента 1,

$$\ln K_p(1) = \ln \frac{I(\text{NaSO}_4^-)^2 I(\text{NaWO}_4^-)}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K_p(4) - 1,474$$

для эксперимента 2,

$$\ln K_p(2) = \ln \frac{I(\text{KSO}_4^-)^2}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-)} - 0,662$$

для эксперимента 3,

$$\ln K_p(2) = \ln \frac{I(\text{KSO}_4^-)^3}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K_p(5) - 1,686$$

для эксперимента 4.

Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3, где для наглядности также представлены значения активности сульфата натрия и калия.

**Термодинамические функции  $\text{PtO}_2^-$  и  $\text{PtO}_2^-$ .** Для расчета энтальпий реакций из констант равновесия необходимы приведенные энергии Гиббса  $\Phi^0$  участников реакции. Для молекулы  $\text{PtO}_2$  и иона  $\text{PtO}_2^-$   $\Phi^0$  рассчитывались в данной работе методом статистической термодинамики в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор.

В [13] методом инфракрасной спектроскопии исследованы продукты взаимодействия элементов VIII группы (Ni, Pd и Pt) с кислородом в аргоновой матрице. Показано, что образующиеся молекулы  $\text{MO}_2$  имеют цик-

Таблица 2

Экспериментальные значения константы равновесия реакции (1)

Номер опыта	T, K	$\ln K_I^*$	$s_i^{**}$	$n_i^{***}$	$\ln K_p(1)$	$\Delta H_0^0(1)$ , кДж/моль	$a(\text{Na}_2\text{SO}_4)$
1	1344	7,04	—	1	4,43	-109,6	0,66
	1387	6,54	0,17	3	3,90	-109,6	0,68
	1430	5,87	0,19	2	3,20	-107,2	0,78
2	1387	6,63	0,23	5	4,13	-112,2	0,025
	1413	6,46	0,05	2	3,93	-113,5	0,030

\* Для эксперимента 1  $\ln K_I = \ln \frac{I(\text{NaSO}_4^-)^2}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)}$ , для эксперимента 2  $\ln K_I = \ln \frac{I(\text{NaSO}_4^-)^2 I(\text{NaWO}_4^-)}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)}$ .

\*\*  $s_i$  — стандартное отклонение отдельного измерения от среднего.

\*\*\*  $n_i$  — число измерений.

Таблица 3

Экспериментальные значения константы равновесия реакции (2)

Номер опыта	T, K	$\ln K_I^*$	$s_i$	$n_i$	$\ln K_p(2)$	$\Delta H_0^0(2)$ , кДж/моль	$a(\text{K}_2\text{SO}_4)$
3	1237	4,87	0,10	2	4,20	-84,4	
	1282	5,00	0,18	3	4,34	-90,7	1
	1291	4,47	0,08	3	3,80	-86,0	1
	1308	4,58	0,12	2	3,92	-89,1	1
	1326	4,99	0,22	5	4,33	-95,6	1
4	1210	9,14	0,01	2	4,82	-87,7	0,63
	1255	8,85	0,37	3	4,60	-90,4	0,64
	1300	8,56	0,06	2	4,38	-93,2	0,81
	1328	8,45	0,19	2	4,32	-95,7	0,65

\* Для эксперимента 3  $\ln K_I = \ln \frac{I(\text{KSO}_4^-)^2}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-)}$ , для эксперимента 4  $\ln K_I = \ln \frac{I(\text{KSO}_4^-)^3}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)}$ .

лическое строение (симметрия  $C_{2v}$ ), т. е. атом металла связывается с не-продиссоциировавшей молекулой кислорода. Для молекулы  $PtO_2$  определена частота колебания связи  $O-O$  ( $927\text{ см}^{-1}$ ) и по аналогии с молекулами  $NiO_2$  и  $PdO_2$  оценена частота, относящаяся к колебанию  $Pt-(O_2)$  ( $415^+-30\text{ см}^{-1}$ ).

В [14] для молекулы  $NiO_2$  выполнен неэмпирический квантовохимический расчет, который подтвердил, что наиболее устойчивой является циклическая структура (основное электронное состояние  $^1A_1$ ,  $R(Ni-O) = 0,186\text{ нм}$ ,  $R(O-O) = 0,14\text{ нм}$ ).

В [15-21] изучено взаимодействие молекулярного кислорода с поверхностью металлической платины. Определена частота колебания адсорбированного кислорода ( $875\text{ см}^{-1}$  [15, 16],  $830\text{ см}^{-1}$  [17]) и расстояние  $R(O-O)$  ( $0,145\text{ нм}$  [18];  $0,132\text{ нм}$  [19];  $0,14\text{ нм}$  [20]).

Основываясь на приведенных выше данных, для молекулы  $PtO_2$  выбрана циклическая структура ( $\sigma=2$ ,  $g_0=1$ ) с  $R(Pt-O) = 0,186\text{ нм}$ ,  $R(O-O) = 0,14\text{ нм}$  и частотами нормальных колебаний  $927 \pm 15$ ,  $415 \pm 30$ ,  $700 \pm 140\text{ см}^{-1}$ . Последняя частота оценивалась на основе сравнительного анализа частот нормальных колебаний в молекулах  $M(O_2)$  [22]. Произведение главных моментов инерции равно  $7,7 \cdot 10^{-115}\text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ , его погрешность оценена в  $\pm 60\%$ . Возбужденные электронные состояния не учитывались. Принято, что отрицательный ион  $PtO_2^-$  имеет такие же молекулярные постоянные, кроме вырожденности основного электронного состояния ( $g_0=2$ ).

Расчитанные величины  $\Phi^0$  и  $H^0-H_0^0$  приведены в табл. 4. Погрешность  $\Phi^0$  рассчитывалась по закону распространения ошибок из погрешности главных моментов инерции, частот нормальных колебаний (в случае  $PtO_2^-$  для всех частот  $\pm 20\%$ ) и погрешности приближения жесткий ротатор — гармонический осциллятор (5% от колебательной составляющей в  $\Phi^0$  [23]). Получено, что погрешность  $\Phi^0$  при  $1200\text{ К}$  для  $PtO_2$  составляет  $4,5\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , а для  $PtO_2^-$  —  $4,9\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

**Энтальпия образования  $PtO_2$ .** Из констант равновесия реакций (1) и (2) при использовании приведенных энергий Гиббса участников реакций (табл. 4, 5) по III закону термодинамики определена энтальпия реакций

Таблица 4

Термодинамические функции  $PtO_2$  и  $PtO_2^-$

T, К	$PtO_2^-$		$PtO_2$	
	$\Phi^0$ , Дж/(моль·К)	$H^0-H_0^0$ , кДж/моль	$\Phi^0$ , Дж/(моль·К)	$H^0-H_0^0$ , кДж/моль
298	243,3	11,1	237,5	11,1
400	254,6	15,9	248,8	15,9
600	271,5	26,1	265,7	26,1
800	294,4	37,0	278,6	37,0
1000	294,9	48,1	289,2	48,1
1200	303,8	59,4	298,1	59,1
1400	311,5	70,8	305,8	70,8
1600	318,3	82,3	312,6	82,3
1800	324,4	93,8	318,7	93,8
2000	330,0	105,3	324,2	105,3

Таблица 5

Исходные термодинамические величины

Соединение	$\Delta_f H_f^0$ , кДж/моль	$\Phi_{1000}^0$ , Дж/(моль·К)	$\Phi_{1200}^0$ , Дж/(моль·К)	$\Phi_{1400}^0$ , Дж/(моль·К)
$Na_2SO_4$ (тв. ж) [23]	$-4376,4 \pm 0,4$		$246,8 \pm 1,5$	275,7
$K_2SO_4$ (тв. ж) [23]	$-1427,2 \pm 0,5$	231,6	$260,8 \pm 1,6$	—
Pt (тв) [24]	0	49,6	$54,2 \pm 0,5$	58,3
$SO_2^-$ [23]	$-400,1 \pm 3,5$	269,3	$277,9 \pm 1,5$	285,4
$NaSO_4^-$ [11]	$-976 \pm 13$	350,0	$367,8 \pm 7,3$	383,6
$KSO_4^-$ [11]	$-992 \pm 12$	360,2	$378,1 \pm 7,8$	394,0

(табл. 2, 3). Для реакций (1) среднее значение составило  $\Delta H_0^0 = -111 \pm 22$  кДж/моль, для реакции (2)  $\Delta H_0^0 = -91 \pm 24$  кДж/моль. Приведена полная погрешность, рассчитанная по закону распространения ошибок, включая погрешность воспроизводимости и погрешность использованных  $\Phi^0$ . Отметим, что основной вклад в погрешность энтальпий реакций (80%) дает погрешность приведенных энергий Гиббса.

При использовании энтальпий образования веществ, входящих в реакции (табл. 5), определена энтальпия образования отрицательного иона  $\text{PtO}_2^-$ : из реакции (1) получено  $\Delta_f H_0^0 = -65$  кДж/моль, из реакции (2) —  $\Delta_f H_0^0 = -66$  кДж/моль. В качестве рекомендованного принято среднее значение.

Определим погрешность энтальпии образования  $\text{PtO}_2^-$ . Расчет по закону распространения ошибок из полных погрешностей энтальпий реакций и погрешности исходных энтальпий образования приводит к величине  $\pm 34$  кДж/моль. Однако эта величина является неоправданно завышенной. Энтальпии образования  $\text{NaSO}_4^-$  и  $\text{KSO}_4^-$  были получены в результате решения переопределенной системы уравнений [11] и при этом в их погрешности уже вошли как погрешности их приведенных энергий Гиббса, так и погрешности энтальпий образования и  $\Phi^0$   $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В результате расчет по закону распространения ошибок при определении погрешности энтальпии образования  $\text{PtO}_2^-$  приводит к повторному учету этих погрешностей.

Другими словами, погрешности энтальпий образования исходных веществ (табл. 5) коррелированы между собой и с погрешностями приведенных энергий Гиббса. Для получения правильной погрешности энтальпии образования  $\text{PtO}_2^-$  необходимо учесть эту корреляцию. Для этого применен упрощенный подход, аналогичный описанному в [11]. Принято, что значения  $\Phi^0$  и их погрешности не зависят от температуры. Отметим, что это приближение использовано лишь при оценке погрешности, а не при определении самого значения энтальпии образования  $\text{PtO}_2^-$ .

В этом приближении вектор получаемых энтальпий образования  $\Delta_f H_B^0$  (в рассматриваемом случае он содержит всего лишь одну величину) является линейным преобразованием

$$\Delta_f H_B^0 = A \{ Y + TX\Phi^0 - X_A \Delta_f H_A^0 \}$$

вектора приведенных энергий Гиббса  $\Phi^0$ , вектора исходных энтальпий образования  $\Delta_f H_A^0$  и вектора  $Y$ , получающегося из экспериментальных констант равновесия. Матрица  $X = (X_B, X_A)$  — матрица стехиометрических коэффициентов;  $T = \text{diag} \{ T_i \}$  — матрица, содержащая средние температуры проведения экспериментов;  $A$  — матрица, получающаяся при решении систем линейных уравнений. Более подробно данные обозначения описаны в [11].

При применении правил преобразования случайных векторов получаем выражение для дисперсионной матрицы получаемых энтальпий образования

$$D(\Delta_f H_B^0) = A \{ D(Y) + TXD(\Phi^0)X^T T + X_A D(\Delta_f H_A^0) X_A^T - X_A \text{cov}(\Delta_f H_A^0, \Phi^0) X^T T - TX \text{cov}(\Phi^0, \Delta_f H_A^0) X_A^T \} A^T,$$

где  $D$  — дисперсионная матрица;  $\text{cov}$  — ковариационная матрица.

Приведенное выражение несколько отличается от формулы (7) в работе [11], поскольку оно учитывает ковариацию между энтальпиями образования исходных соединений и их приведенными энергиями Гиббса. В [11]  $\text{cov}(\Delta_f H_A^0, \Phi^0)$  принималась равной нулевой матрице.

Расчет погрешности энтальпии образования  $\text{PtO}_2^-$  по приведенному уравнению с учетом корреляции дает значение  $\pm 18$  кДж/моль.

Таким образом, рекомендованное значение  $\Delta_f H_0^0(\text{PtO}_2^-) = -66 \pm 18$  кДж/моль, которое включает полную погрешность, включая погрешность воспроизводимости, погрешности  $\Phi^0$  и исходных энтальпий образования.

**Энтальпия образования и сродство к электрону  $\text{PtO}_2$ .** Для молекулы

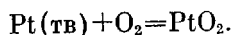
Энтальпия образования PtO<sub>2</sub>

Литература, год	Температурный интервал, К	$\Delta_f H_0^\circ$ (II) *, кДж/моль	$\Delta_f H_0^\circ$ (III) *, кДж/моль
[4], 1960	1398–1843	174±5	196±7
[5], 1960	1405–1506	186±5	196±7
[7], 1961	1473–1773	191	197±7
[8], 1967	1933–2018	172±4	234±13

\* В качестве погрешности приведено удвоенное стандартное отклонение.

\*\* В качестве погрешности приведена полная погрешность, включая погрешность использованных термодинамических функций.

PtO<sub>2</sub> в [4–9] измерены константы равновесия реакции образования



По экспериментальным данным [4–9] в данной работе рассчитана энтальпия реакции по II и III законам термодинамики с использованием новых приведенных энергий Гиббса (табл. 4). Для Pt(тв) значения  $\Phi^0$  взяты из [24], для кислорода – из [23]. Результаты представлены в табл. 6.

По мнению авторов, более надежными являются данные [4, 5, 7], полученные по III закону термодинамики. Как видно, они хорошо согласуются друг с другом. Результаты по II закону термодинамики отличаются друг от друга на величину, большую, чем получающиеся погрешности, и поэтому, на наш взгляд, менее надежны.

В качестве рекомендованного значения взято среднее  $\Delta_f H_0^\circ(\text{PtO}_2) = -196 \pm 7$  кДж/моль. Это значение несколько отличается от приведенных в [25] (171±6 кДж/моль) и [26] (169 кДж/моль), по-видимому, из-за использования других термодинамических функций. К сожалению, в [25, 26] нет описания способа выбора предложенных величин.

Получение энтальпии образования PtO<sub>2</sub> и PtO<sub>2</sub> дают сродство к электрону EA(PtO<sub>2</sub>) = 262±19 кДж/моль. Отметим, что это существенно меньше значения сродства к электрону PtF<sub>4</sub> (EA = 531±24 кДж/моль) [27].

Приведем энергии диссоциации (в кДж/моль), рассчитанные из полученных в данной работе и справочных данных ( $\Delta_f H_0^\circ(\text{O}) = 246,8$ ;  $\Delta_f H_0^\circ(\text{O}^-) = 105,6$ ;  $\Delta_f H_0^\circ(\text{O}_2^-) = -42,5$  [23];  $\Delta_f H_0^\circ(\text{Pt}) = 564$  [24];  $\Delta_f H_0^\circ(\text{PtO}) = 424$  [28]; EA(Pt) = 205 кДж/моль [29]):  $D(\text{Pt}-\text{O}) = 387$ ,  $D(\text{PtO}-\text{O}) = 475$ ,  $D(\text{Pt}-\text{O}_2) = 368$ ,  $D(\text{PtO}-\text{O}^-) = 596$ ,  $D(\text{Pt}-\text{O}_2^-) = 588$ ,  $D(\text{Pt}^--\text{O}_2) = 425$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вовк О. М. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
2. Фатюшина Е. В., Гимельфарт Ф. А., Орлов П. В. // Поверхность. 1985. № 4. С. 112.
3. Kishi H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. № 7. P. 2005.
4. Alcock C. B., Hooper G. W. // Proc. Roy. Soc. 1960. V. 254. № 1279. P. 551.
5. Schafer H., Tebben A. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1960. B. 304. № 5/6. S. 317.
6. Krier C. A., Jaffee R. I. // J. Less-Com. Met. 1963. V. 5. № 5. P. 411.
7. Fryburg G. C., Petrus H. M. // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 6. P. 496.
8. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. E. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 3686.
9. Olivei A. // J. Less-Com. Met. 1972. V. 29. № 1. P. 11.
10. Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Вовк О. М. // ТБТ. 1985. Т. 23. № 2. С. 291.
11. Rudnyi E. B., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N. // J. Chem. Thermodynamics. 1989. V. 21. № 3. P. 247.
12. Вовк О. М., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н. Отрицательные ионы в насыщенном паре сульфатов щелочных металлов. Деп. в ВИНТИ, № 6912-B87 от 15.04.87.
13. Huber H., Klotzbucher W., Ozin G. A. // Can. J. Chem. 1973. V. 51. № 16. P. 2722.
14. Blomberg M. R. A., Siegbahn E. M., Strich A. // Chem. Phys. 1985. V. 97. № 2/3. P. 287.
15. Gland J. L., Sexton B. A., Fisher G. B. // Surf. Sci. 1980. V. 95. № 2/3. P. 587.
16. Steininger H., Lehwald S., Ibach H. // Surf. Sci. 1982. V. 123. № 1. P. 1.
17. Canning N. D. S., Chesters M. A. // J. Electron Spectrosc. 1983. V. 29. № 1. P. 69.
18. Stohr J., Gland J. L., Eberhardt W. et al. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 51. № 26. P. 2414.

19. *Outka D. A., Stohr J., Jark W. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 8. P. 4119.
20. *Eberhard W., Upton T., Gramm S., Incoccia L.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 146. № 6. P. 561.
21. *Ranke W.* // Surf. Sci. 1989. V. 209. № 1/2. P. 57.
22. *Красное К. С.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979.
23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979–1983.
24. *Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Metals Park, Ohio, 1973.
25. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М., ВИНТИ, 1965–1982.
26. *Barin I., Khaske O., Kubashevski O.* Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. 1977.
27. *Kuznetsov S. V., Korobov M. V., Sidorov L. N., Savinova L. N.* // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1989. V. 87. № 1. P. 1.
28. *Pedley J. B., Marshall E. M.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 4. P. 967.
29. *Hotop H., Lineberger W. S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 3. P. 731.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
15.08.89

К сведению читателей: в ТВТ № 1 за 1990 г. на стр. 119 подкоренное выражение в формуле 5 следует читать:  $[1 + (r/h)^2 + (R_0/h)^2]^2 - 4(R_0 r)^2/h^4$ .