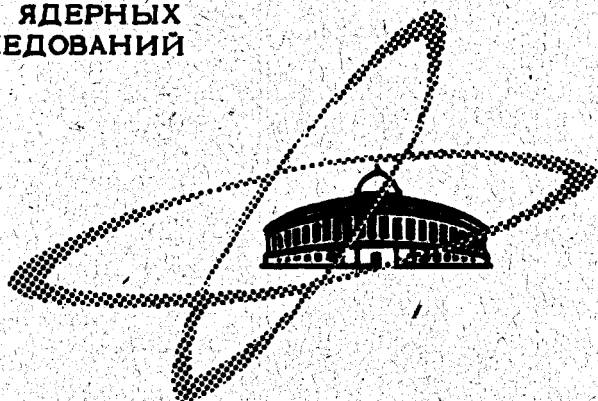


К-844
ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P12 - 5224

З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.М. Смирнова,
В.М. Суворов, И.А. Ютландов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СВЯЗИ $n - 0$
В НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
КИСЛОТАХ С ПОМОЩЬЮ ЗАХВАТА
 π^- -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

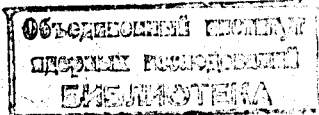
1970

P12 - 5224

З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.М. Смирнова,
В.М. Суворов, И.А. Ютландов

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СВЯЗИ Н - О
В НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
КИСЛОТАХ С ПОМОЩЬЮ ЗАХВАТА
 π -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"



Введение

В настоящее время в основу систематики протонных кислот положено понятие "силы кислоты", количественной мерой которой является константа диссоциации кислоты. Последняя зависит как от характера связи водорода в кислоте, так и от свойств применяемого растворителя.

С точки зрения электронного строения кислот представляет интерес более детальное знание характера связи водорода, в частности, степени ее ионности λ , входящей в выражение волновой функции связи /1/:

$$\Psi = \Psi_{\text{ков.}} + \lambda \Psi_{\text{ион.}}$$

Точный теоретический расчёт величин λ в настоящее время невозможен. Принятые методы расчёта и экспериментального определения λ (особенно для многоатомных молекул) имеют скорее качественный, нежели количественный характер.

В работе /2/ было показано, что в водородсодержащих химических соединениях вида $Z'_k Z'_m H_n$ вероятность ядерного захвата остановившихся π^- -мезонов водородом описывается выражением:

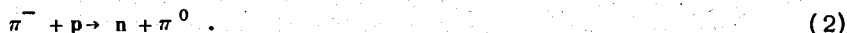
$$W = \frac{a'_L \nu' (Z')^{-2} + a_L \nu Z^{-2}}{kZ' + mZ + n}, \quad \nu' + \nu = n, \quad (1)$$

где ν' и ν - числа связей атомов Z' и Z с водородом, a_L' и a_L - коэффициенты, отражающие влияние химической связи водорода на вероятность захвата π^- -мезонов (L - номер периода таблицы Д.И. Менделеева, к которому принадлежит атом Z). Формула (1) выведена на основе представлений, получивших название модели "больших мезомолекул" /3/. Для элементов второго периода a_L представляет собой часть "электронного облака" двух электронов связи $Z-H$, сосредоточенную у протона и между ним и атомом Z /3/. Таким образом, вероятность захвата π^- -мезонов водородом прямо связана с распределением плотности валентных электронов.

Целью настоящей работы было исследование характера связи $H-O$ в кислородсодержащих кислотах H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_3BO_3 и $H_2C_2O_4$ с помощью метода, аналогичного описанному ранее /2/.

Постановка эксперимента

Эксперимент был выполнен на пучке отрицательных π^- -мезонов синхроциклотрона ЛЯП ОИЯИ. Захват остановившихся в мишени π^- -мезонов связанным водородом регистрировался по появлению π^0 -мезонов в реакции перезарядки:



На всех ядрах, кроме протона и ядра 3He , эта реакция подавлена до уровня $< 10^{-4}$ /4/.

Вероятность захвата π^- -мезонов водородом, входящим в соединение X , определялась относительным методом, путем сравнения скоростей счёта π^0 -мезонов, возникающих в исследуемой мишени и мишени из гидрида лития (LiH) толщиной $\Delta = 2,216 \text{ г/см}^{-2}$ с учётом различия

их тормозных толщин. Вероятность реакции (2) для $\text{LiH}^{3/}$ равна $W_{\text{LiH}} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$. Исследованные мишени из кислот по тормозной способности были эквивалентны (1 + 1,2) Δ .

В экспериментах определялись зависимости выхода π^0 -мезонов от толщины R тормозящего фильтра для мишеней из кислот и LiH . Для каждого значения R скорость счёта является суммой вкладов от реакции (2) - $n_{\pi^0}(R)$ и от фонового процесса перезарядки π^- -мезонов на лету на ядрах мишени. В измерениях с мишенями из чистых элементов (C , Al , Cu , Zr) было установлено, что в выбранных нами условиях эксперимента вероятность перезарядки на лету линейно зависит от R . Поэтому при вычислении исследуемого эффекта фон аппроксимировался прямой линией.

В качестве мишеней использовались 100-процентные кислоты. Ниже кратко описаны способы их приготовления.

H_2SO_4 . К 95-процентной H_2SO_4 квалификации "хч" добавлялся 60-процентный олеум. Молярность полученной кислоты составляла 18,7 М, что с достаточной для наших целей точностью соответствует 100% H_2SO_4 .

HNO_3 . Коммерческая HNO_3 квалификации "чда" перегонялась с избытком пятиоксида фосфора. Концентрация полученной таким образом кислоты составляла 24,1 М. Теоретическая молярность 100-процентной HNO_3 равна 24,0 М. Завышенное значение концентрации можно, по-видимому, объяснить примесью NO_2 . Эта примесь не содержит водорода и, следовательно, существенно не влияет на точность измерений.

H_3PO_4 . Приготавливалась путем отгонки воды под вакуумом из коммерческой H_3PO_4 квалификации "чда". Продукт содержал, по данным весового анализа, 97% H_3PO_4 . Оставшиеся 3% свободной воды были связаны путем добавления близкого к расчётному количества P_2O_5 . Полученная кислота содержала 73,8% P_2O_5 (содержание P_2O_5 в 100-процентной H_3PO_4 - 72,4%). Повышенное содержание P_2O_5 можно

объяснить частичным образованием полифосфорных кислот при растворении P_2O_5 . Кислота имела вид бесцветных кристаллов с температурой плавления $42,5^{\circ}C$.

H_3BO_3 и $H_2C_2O_4$. Приготавливались путем тщательного высушивания препаратов квалификации "хч" при температуре около $70^{\circ}C$. Примесь свободной воды в мишенях была менее 0,1% по весу, что соответствовало выходу π^0 -мезонов от водорода воды $W_{H_2O} \approx 10^{-5}$.

Вещества мишеней были упакованы в алюминиевые или стеклянные герметичные кюветы. Диаметр мишеней составлял 100 мм, толщина стенок кювет - $\approx 0,5 \text{ г/см}^2$.

Результаты измерений и обсуждение

Экспериментальные значения W_x^{\ominus} для исследованных кислот приведены в таблице 1. Там же для сравнения даны вычисленные по формуле (1) с учётом эффекта тождественных групп^{/5/} теоретические значения вероятности захвата W_x^T и величины pK_1 для указанных кислот в водных растворах. Принятое при расчёте W_x^T значение a_L для кислорода составляло $1,28 \pm 0,15^{/3/}$.

Таблица 1

Кислота	$W_x^{\ominus} \cdot 10^4$	$W_x^T \cdot 10^4$	W_x^T / W_x^{\ominus}	pK_1
H_2SO_4	< 0,4	$4,0 \pm 0,5$	> 10	-3,0
HNO_3	< 0,6	$6,2 \pm 0,7$	> 10	-1,4
$H_2C_2O_4$	< 0,1	$4,3 \pm 0,5$	> 40	1,3
H_3PO_4	$1,5 \pm 0,7$	$4,0 \pm 0,5$	$2,7 \pm 1,4$	2,1
H_3BO_3	$4,2 \pm 1,0$	$6,2 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,5$	8,7

Из таблицы видно, что для H_2SO_4 , HNO_3 и $H_2C_2O_4$ вероятность реакции (2) подавлена более чем на порядок величины по сравнению с теоретическими значениями W_x^T . С точки зрения модели больших мезомолекул это означает, что электронная плотность вблизи протона в этих кислотах мала, т.е. связь $H-O$ имеет преимущественно ионный характер. Для H_3PO_4 и H_3BO_3 в пределах полученной нами точности измерений имеется согласие наблюдаемых и предсказываемых эффектов.

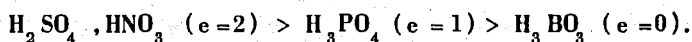
Кислородсодержащие неорганические кислоты вида H_nXO_m при их классификации по величине pK_1 в водных растворах можно разделить на четыре группы /8/. Внутри каждой группы кислоты имеют одинаковую величину формального заряда (e) центрального атома. Примерные интервалы значения pK_1 для кислот с различными величинами формального заряда представлены в таблице 2.

Таблица 2

e	0	1	2	3
pK_1	7 + 11	1,5 + 3,0	0 + -3	= -10

Сила кислоты растет с ростом формального заряда центрального атома (pK_1 при этом уменьшается) и практически не зависит от числа групп OH .

Согласно классификации, данной в таблице 2, и значениям pK_1 (таблица 1), исследованные нами неорганические кислоты можно расположить в порядке убывания силы в следующий ряд:



Коэффициент a_L в формуле (1) для элементов второго периода можно выразить через степень ионности связи $H-O$ следующим образом ^{/3/}:

$$a_2 = \frac{1}{1+\lambda^2} \left(1 + \frac{s^2}{1+s^2} \right), \quad (3)$$

где s - интеграл перекрывания для ковалентной структуры связи. Зная экспериментальные значения W_x^{\ominus} , можно вычислить a_2 для связей $H-O$ (по формуле (1)) и с помощью формулы (3) найти соответствующие значения λ и доли ионного характера этих связей

$$P = \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} \cdot 100\%. \quad \text{В таблице 3 суммированы полученные таким}$$

образом значения λ и P .

Из таблицы следует, что ряд кислот, построенный в порядке убывания степени ионности связи $H-O$, практически полностью совпадает с рядом, основанным на понятии силы кислоты. Таким образом можно утверждать, что степень ионности связи $H-O$ непосредственно связана с формальным зарядом центрального атома кислоты и константой ее диссоциации.

Таблица 3

Кислота	H_2SO_4	HNO_3	$H_2C_2O_4$	H_3PO_4	H_3BO_3
λ	> 3	> 3	> 6	≈ 1,3	≈ 0,7
$P(\%)$	> 90	> 90	> 97	≈ 60	≈ 35

Представляется интересным, что органическая шавелевая кислота по величине λ должна быть отнесена к группе наиболее сильных кислот с формальным зарядом $e = 2$. Такой заряд можно приписать шавелевой кислоте, если, учитывая симметрию молекулы и ковалентный характер связи $C-C$, принять два атома углерода за один центральный атом. Высокое значение pK_1 для $H_2C_2O_4$ может быть связано с сохранением в водных растворах молекулярных ассоциаций, образующихся за счёт водородных связей и препятствующих диссоциации. В твердой фазе известно существование β -формы шавелевой кислоты с энергией водородных связей ≈ 10 ккал/моль вместо обычных 5-6 ккал/моль на одну связь $O-H \dots O$ ^{/1/}. Косвенным подтверждением этого является отсутствие в твердом моногидрате шавелевой кислоты $(H_2C_2O_4 \cdot H_2O)$ ионов гидроксония $(H_3O)^+$ ^{/7/}.

В заключение следует подчеркнуть, что изучение с помощью π^- -мезонов характера связи $H-Z$ не ограничивается рассмотренными кислотами и исследованными ранее ^{/3/} соединениями. Ценность метода заключается в его избирательном характере, возможности выделить связь водорода независимо от сложности соединения.

Авторы пользуются возможностью выразить свою благодарность З. Цисеку, Е. Гутбиеру, В.А. Гордееву за помощь в работе, Л.И. Пономареву и В.Г. Фирсову за полезные дискуссии, С.П. Круглову за интерес к работе и поддержку.

Л и т е р а т у р а

1. Ч. Коулсон. Валентность. "Мир", 1965 г.
2. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. ЖЭТФ 54, 1690 (1968).
3. С.С. Герштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. УФН, 97, 3 (1969).

4. V.I. Petrukhin, Yu.D. Prokoshkin. Nucl. Phys., 54, 414 (1964).
5. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. ЖЭТФ, 55, 1640 (1968).
6. М.К. Дей, Дж. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. "Химия", М., 1969.
7. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, ч. 1, М., "Мир", 1969 г.

Рукопись поступила в издательский отдел

3 июля 1970 года.