

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



К-309

1/8-77

P14 - 10707

2937/2-77

А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин,  
В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов

ПОДВИЖНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ ВОДОРОДА  
В ГИДРИДАХ ТИТАНА И ПАЛЛАДИЯ

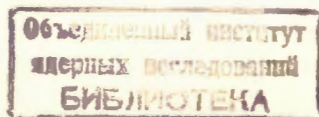
**1977**

P14 - 10707

А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин,  
В.М.Суворов, Д.Хорват, И.А.Ютландов

ПОДВИЖНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ ВОДОРОДА  
В ГИДРИДАХ ТИТАНА И ПАЛЛАДИЯ

*Направлено в ЖЭТФ*



Качалкин А.К. и др.

P14 - 10707

Подвижность и химическая связь водорода в гидридах титана и палладия

Экспериментально определены вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом в гидридах  $TiH_{1,65}$  при 25, 155 и 200°C и  $PdH_{0,67}$  при 25, -120 и -196°C. Анализ полученных результатов показывает, что в пределах точности наших измерений (~10%) резкое (до  $10^{12}$ ) изменение подвижности водорода в этих гидридах при изменении температуры в указанных выше границах не сказывается заметным образом на вероятностях захвата  $\pi^-$ -мезонов связанным водородом, т.е. не приводит к существенным изменениям в характере связи Me-H. Сопоставление значений вероятностей захвата для гидрида палладия и гидридов соседних с ним переходных металлов показывает, что в характере связи Pd-H отсутствуют заметные аномалии.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Kachalkin A.K. et al.

P14 - 10707

Mobility and Chemical Bond of Hydrogen in Titanium and Palladium Hydrides

We have measured the probabilities of pion capture by hydrogen atoms of hydrides  $TiH_{1,65}$  at 25, 155 and 200°C and  $PdH_{0,67}$  at 25, -120 and -196°C. The analysis of the obtained data shows that in the limits of precision of our experiments (~10%) sharp changes in the mobility of hydrogen (up to  $10^{12}$ ) in these hydrides at the temperature changes indicated above do not affect significantly the probabilities of pion capture by bonded hydrogen, i.e., do not lead to important changes in the nature of bond Me-H. The comparison of the capture probability value for palladium hydride with those for the hydrides of transitional metals near Pd shows the electronic structure of bond Pd-H is free of significant anomalies.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В настоящее время для объяснения характера связи водорода в гидридах переходных металлов используются две противоположные гипотезы /1,2/ : протонная (водород в гидриде находится главным образом в виде протона  $H^+$ ) и гидридная (существование водорода в виде гидрид-иона  $H^-$ ). Гидридная гипотеза успешно используется для расчёта энергии кристаллических решеток и межионных расстояний. Протонная гипотеза, в свою очередь, позволяет объяснить поведение водорода в диффузионных и релаксационных процессах /1/. В настоящее время нет ни одного эксперимента, который бы опровергал ту или другую гипотезу /2/.

Ранее было показано экспериментально, что вероятность захвата пионов связанным водородом чувствительна к особенностям химической связи водорода в молекулах /3-5/. В настоящей работе мы предприняли попытку обнаружить влияние изменения подвижности водорода на вероятность  $W$  захвата  $\pi^-$ -мезонов связанным водородом. По нашим представлениям, если увеличение подвижности обусловлено изменением характера химической связи металл-водород (электронной плотности у протона), то должна меняться и вероятность  $W$  /3-5/. В соответствии с этим мы исследовали захват пионов водородом в гидриде титана  $TiH_{1,65}$ , в котором при температуре  $\geq 100^\circ C$  начинается экспоненциальное увеличение подвижности водорода /6,7/, и в гидриде палладия  $PdH_{0,67}$ , где аномально высокая подвижность водорода при комнатной температуре экспоненциально уменьшается при охлаждении до температуры  $-200^\circ C$  /7/.

В обоих случаях изменение подвижности водорода было установлено методом протонного магнитного резонанса<sup>/6,7/</sup>.

Работа выполнена на пучке  $\pi^-$ -мезонов синхротрона ОИЯИ. Постановка эксперимента и процедура обработки аналогичны описанным ранее<sup>/8/</sup>. Анализ результатов проводился на основе представлений модели больших мезомолекул<sup>/9/</sup>, согласно которым вероятность захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом в гидридах типа  $ZH_n$  описывается формулой

$$W = \frac{nZ^{-2}}{Z+n} \cdot a_z, \quad (1)$$

где эмпирический коэффициент  $a_z$  отражает особенности химической связи Z-H и связан с электронной плотностью у протона<sup>/3-5/</sup>.

Для гидрида  $TiH_{1,65}$ \* измерения выполнены при температурах 25, 155, 200°C, для гидрида  $PdH_{0,67}$  - при 25, -120 и -196°C. Гидрид палладияготавливался путем воздействия на металлический палладий (в виде пластины толщиной ~1 мм) молекулярного водорода при атмосферном давлении и комнатной температуре. Предварительно палладий, помещенный в герметичную кювету из нержавеющей стали, активировался нагреванием до 800°C с откачкой до давления  $10^{-6}$  Тор. Гидрирование производилось в течение 8 часов. Использовался технический водород, пропущенный через угольную ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Состав гидрида определялся взвешиванием кюветы с палладием до и после гидрирования и оказался соответствующим формуле  $PdH_{0,67 \pm 0,01}$ .

Нагревание мишени  $TiH_{1,65}$  осуществлялось горячим воздухом. Мишень  $PdH_{0,67}$  охлаждалась парами жидкого азота или погружением в жидкий азот. Температуру образцов измеряли с помощью медь-константановой термопары.

\* Образец  $TiH_{1,65}$  был приготовлен А.А.Чертковым (ИОНХ АН СССР).

Температурные изменения вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом в гидридах можно характеризовать величиной  $f = \frac{W_T - W_{25}}{W_{25}}$ , где  $W_{25}$  и  $W_T$  - вероятности захвата при температурах 25°C и T°C, соответственно. Полученные значения f приведены в таблице. Там же приведены значения относительного изменения диффузионной корреляционной частоты  $\nu_T$ , характеризующей подвижность водорода, определенные по формуле<sup>/6/</sup>:

$$\nu_T = \nu_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\}. \quad (2)$$

Энергия активации  $E_a$  равна 9,4 ккал/моль для  $TiH_{1,65}$ <sup>/6/</sup> и 5,6 ккал/моль для  $PdH_{0,67}$ <sup>/10/</sup>.

Таблица

Гидрид	T°C	f	$\nu_T/\nu_{25}$
$TiH_{1,65}$	155	0,16±0,15	124
	200	0,15±0,20	355
$PdH_{0,67}$	-120	0,27±0,54	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	-196	0,01±0,11	$1,6 \cdot 10^{-12}$

Из таблицы видно, что в пределах точности эксперимента резкие изменения подвижности водорода в металлических гидридах не приводят к изменениям в характере связи металл-водород.

Среди гидридов переходных металлов система Pd/H в некоторых отношениях не типична<sup>/1/</sup>. Способность палладия поглощать большие количества водорода была обнаружена более 150 лет назад. Чрезвычайно быстрая диффузия водорода через металлический палладий давно используется для получения сверхчистого водорода. Физические свойства палладия экстремальны<sup>/11/</sup> по срав-

нению с физическими свойствами соседних элементов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) VIII группы таблицы Менделеева, среди них только палладий имеет устойчивый гидрид. По теории Полинга химическая связь Pd-H должна быть полностью ковалентной, тогда как гидрид палладия является не ковалентным, а металлическим гидридом. Уникальное свойство палладия (и особенно его сплавов с серебром) сохранять в гидрированном состоянии упругость и механическую прочность позволяет использовать его в качестве тонких мембран для очистки водорода. Известно, что обладающий парамагнитными свойствами металлический палладий теряет свою аномально высокую магнитную восприимчивость по мере насыщения водородом настолько, что гидрид состава PdH<sub>0,5</sub> уже диамагнитен, и эта диамагнитность может сохраняться после полного удаления водорода<sup>/11/</sup>. Поэтому можно было ожидать, что и по характеру связи Me-H гидрид палладия занимает особое положение<sup>/1/</sup>. Однако значение  $\alpha_{Pd} = 41,3 \pm 3,6$ , полученное нами по вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов в гидриде PdH<sub>0,67</sub>  $W = (2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ , хорошо укладывается на прямую  $\alpha_Z(Z)$  для металлических гидридов, полученную в<sup>/3/</sup> (см. рис. 1). Это означает, что по характеру распределения электронной плотности связь Pd-H существенно не отличается от связи в гидридах других металлов. Возможно, что специфические свойства системы палладий-водород объясняются не особенностями химической связи Pd-H, а, например, структурными изменениями кристаллической решетки. Известно, что в гидриде палладия, в отличие от всех остальных гидридов переходных металлов, кроме CrH, водород заполняет октаэдрические пустоты без предварительного заполнения тетраэдрических пустот<sup>/1/</sup>.

Поскольку для сильных OH-кислот (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с сильно ионной связью O-H вероятность захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом<sup>/4/</sup>  $W \approx 0$ , полученное нами значение W для гидрида PdH<sub>0,67</sub> исключает гипотезу преимущественного нахождения водорода в нем, как и в других металлических гидридах, в виде протона H<sup>+</sup>. Следует, по-видимому, отдать предпочтение идее Гибба<sup>/12/</sup> о том,

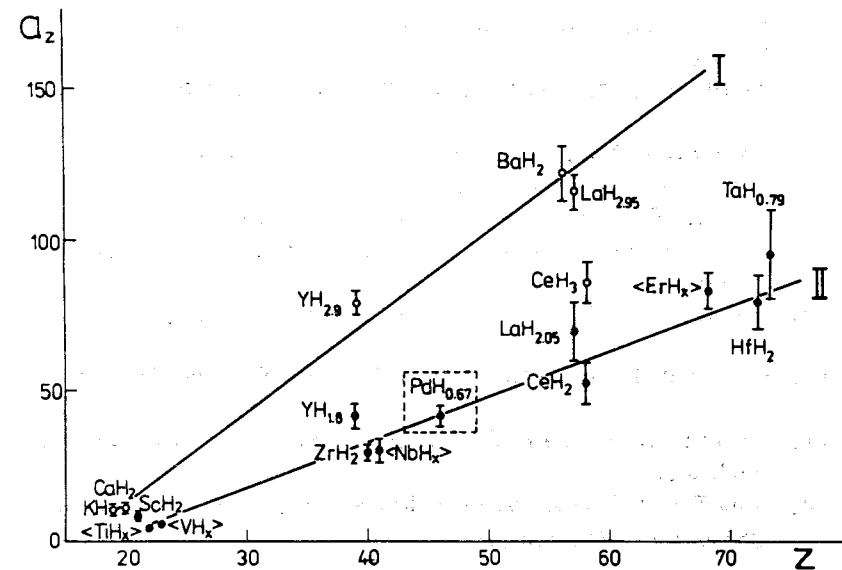


Рис. 1

что H<sup>+</sup> представляет собой H<sup>-</sup> в возбужденном состоянии и существует в незначительном количестве в равновесии с H<sup>-</sup>. При таком рассмотрении все стерические и химические характеристики гидрида палладия определяются свойствами гидрид-иона H<sup>-</sup>, а высокая подвижность водорода - специфическими свойствами протона H<sup>+</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маккей К. Водородные соединения металлов. "Мир", М., 1968, с. 126.
2. Siegel B., Libowitz G.G. - In: Metal Hydrides ed. Mueller W.M., Blackledge J.P. and Libowitz G.G., A.P., N.Y., 1968, p.545.
3. Кост М.Е. и др. ЖНХ, 1976, 21, с. 1444.
4. Крумштейн З.В. и др. ОИЯИ, P12-5224, Дубна, 1970.
5. Вильгельмова Л. и др. ЖЭТФ, 1973, 65, с. 25.

6. Stalinski B., Coogan C.K., Gutowsky H.S., J.Chem.Phys., 1961, 34, p.1191.
7. Spalthoff W., Z.Phys.Chemie N.F., 1961, 29, p.258.
8. Петрухин В.И. Захват  $\pi^-$ -мезонов связанным водородом и некоторые вопросы строения вещества. - В кн.: Труды IV Международной конф. по физике высоких энергий и структуре ядра. ОИЯИ, Д1-6349, Дубна, 1972.
9. Герштейн С.С. и др. УФН, 1969, 97, с. 3.
10. Bohmhdot G., Wicke E. Z.Phys.Chemie N.F., 1967, 56, p.133.
11. Lewis F.A. In: The Palladium/Hydrogen System. A.P.N.Y., 1967, p.1.
12. Gibb T.R.P. Primary Solid Hydrides. In: Progress in Inorganic Chemistry, 1962, 3, p.315.

Рукопись поступила в издательский отдел  
31 мая 1977 года.