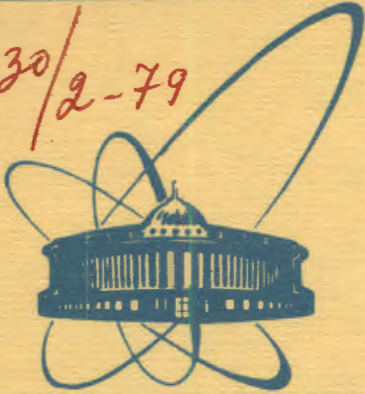


2230/2-79



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

Д - 268

11/VI-79

P14 - 12237

И.Дежи, З.В.Крумштейн, Б.Молнар, В.И.Петрухин,  
В.Н.Рыбаков, В.М.Суворов, Д.Хорват, З.Цисек,  
И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ВОДЫ  
В АКВАКОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ ЗАХВАТА  
 $\pi^-$ -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

1979

P14 - 12237

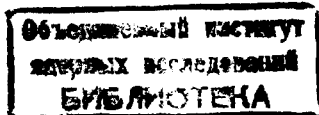
И. Дежи, \* З.В.Крумштейн, Б.Молнар, \* В.И.Петрухин,  
В.Н.Рыбаков, В.М.Суворов, Д.Хорват, З.Цисек,  
И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ВОДЫ  
В АКВАКОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ ЗАХВАТА  
 $\pi^-$ -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

*Направлено в журнал "Химия высоких энергий"*

---

\* Центральный институт физических исследований,  
Будапешт



Дежи И. и др.

P14 - 12237

Изучение изменений электронной структуры молекул воды в аквакомплексах методом захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом

Экспериментально установлено подавление вероятности захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом воды в аквакомплексах. Величины подавления указывают на существенное уменьшение электронной плотности в атоме водорода координированной воды. Кроме эффекта координации заметный вклад в величину подавления вносит взаимодействие лигандов с кислородсодержащими анионами.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований, Дубна 1979

Dezsi I. et al.

P14 - 12237

Investigation of Electron Structure Changes in Water Molecules of Aquacomplexes by Pion Capture in Hydrogen

Suppressions have been observed in the probabilities of negative pion capture in the hydrogen atoms of water molecules due to coordination in aquacomplexes. The suppression values indicate a substantial decrease in electron density in hydrogen atoms of coordinated water molecules. In addition to the effect of coordination a significant contribution to the suppression is made by the interaction of ligands with oxygen-containing anions.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Среди большого числа комплексных соединений с кислородсодержащими лигандами аквакомплексы представляют самую большую группу. Этот класс комплексов изучен гораздо меньше, чем соединения с азотсодержащими лигандами, главным образом вследствие их значительно меньшей устойчивости<sup>/1/</sup>. В то же время эти соединения чрезвычайно важны как с теоретической, так и чисто практической точек зрения.

В работах<sup>/2-5/</sup> было обнаружено влияние на захват  $\pi^-$ -мезонов ядрами химически связанного водорода состояния его электронной оболочки. В настоящей работе сделана попытка, используя этот эффект, проследить за изменением электронной плотности в атоме водорода молекул воды, связанных в аквакомплексах.

Измерения выполнены на пучке отрицательных пионов с энергией 80 МэВ синхроциклотрона ОИЯИ. В качестве мишеней использовалось 31 соединение, химические формулы которых приведены в *таблице 1*. Постановка опыта и процедура измерений и обработки данных те же, что и в работах<sup>/2-5/</sup>. Часть данных опубликована ранее<sup>/6/</sup>.

Полученные из опыта вероятности  $W$  захвата пионов ядрами водорода молекул воды для всех исследованных веществ приведены в *табл. 1*. Согласно модели больших мезомолекул<sup>/2/</sup>, вероятности  $W$  для соединений типа  $[M(H_2O)_n]X$  равны:

$$W = \frac{a_0 Z_0^{-2}}{1 + Z_M/2n + Z_0/2 + Z_X/2n} \quad /1/$$

где  $Z_0=8$ ,  $Z_M$  и  $Z_X$  - число электронов в атомах кислорода, центрального атома  $M$  и суммарное число электронов в атомах группы  $X$ ;  $a_0$  - эмпирически определяемый коэффициент, величина

Таблица 1

на которого чувствительна к электронной плотности в атоме водорода <sup>/2/</sup>.

В табл. 1 приведены также значения подавления захвата  $\epsilon = \frac{a_0(\text{H}_2\text{O})}{a_0}$ . Здесь  $a_0$  - вычисленные по формуле <sup>/1/</sup> значения

коэффициента  $a$  для кислорода воды, координированной в исследуемых соединениях;  $a_0(\text{H}_2\text{O}) = 2,26 \pm 0,9$  \* - значение  $a_0$  полученное нами для изолированных молекул воды/не ассоциированных за счет водородных связей<sup>/7/</sup>. Таким образом, величина  $\epsilon$  связана с изменением электронной плотности в атоме водорода молекул воды, происходящим при образовании аквакомплекса.

Следует отметить, что полученные значения подавления  $\epsilon$  слабо зависят от используемых в расчете представлений об атомном захвате. Так, величины  $\epsilon$ , полученные при вычислении атомного захвата по Z-закону Ферми-Теллера<sup>/8/</sup> /формула <sup>/1//</sup>, по  $Z^{1/3}$ -зависимости<sup>/9/</sup> и по отношению эффективных тормозных толщин воды и соли<sup>/10/</sup> совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что во всех изученных нами аквакомплексах наблюдается подавление захвата пионов водородом координированной воды по сравнению со свободной водой. Согласно представлениям модели больших мезомолекул, это связано с уменьшением электронной плотности в атомах водорода молекул координированной воды. Учитывая, что в сильных OH-кислотах вероятность захвата пионов водородом подавлена более чем в 20 раз<sup>/3/</sup>, можно сказать, что вода в аквакомплексах "более кислая", чем в свободном состоянии.

По величине подавления  $\epsilon$  изученные соединения можно разделить на четыре группы. В первую группу ( $\epsilon \approx 3$ ) попадают хлорид лития, сульфат и карбонат натрия. Поскольку ионы щелочных металлов-координируют лиганды слабо, можно думать, что в этих соединениях подавление обусловлено в основном поляризацией молекул воды за счет ион-дипольного взаимодействия и образования водородных связей<sup>/11/</sup> с анионом. Вторую группу составляют хлориды и сульфаты двух- и трехвалентных

\* Значение  $a_0(\text{H}_2\text{O}) = 2,26 \pm 0,09$  вычислено из экспериментальной величины  $W_{385^\circ} = 7,1 \pm 0,3 / 10^{-3}$ <sup>/7/</sup>.

Группа	Соединение	$W \cdot 10^4$	$\epsilon = \frac{a_0(\text{H}_2\text{O})}{a_0}$
I	2	3	4
I $\epsilon \approx 3$	$\text{LiCl} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$	$8,6 \pm 1,2$	$2,8 \pm 0,4$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$15,0 \pm 1,1$	$2,9 \pm 0,3$
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$13,0 \pm 1,2$	$3,0 \pm 0,3$
			$\bar{\epsilon} = 2,9$
II $\epsilon \approx 5$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5,6 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,6$
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3,6 \pm 0,9$	$5,0 \pm 1,3$
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$	$5,7 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,9$
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6.3\text{H}_2\text{O}$	$6,4 \pm 1,2$	$4,8 \pm 0,9$
	$\text{MnCl}_2 \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$	$4,9 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,6$
	$\text{FeCl}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$	$5,7 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,6$
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$	$5,7 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,9$
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$7,1 \pm 0,8$	$4,7 \pm 0,6$
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$	$8,9 \pm 0,9$	$3,8 \pm 0,4$
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$7,1 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,4$
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,9$	$4,4 \pm 1,3$
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7.1\text{H}_2\text{O}$	$5,8 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$
	$\text{CoSO}_4 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$	$5,6 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,9$
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$6,3 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,7$
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5,3 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,9$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4,3 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,8$	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$6,2 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,7$	
			$\bar{\epsilon} = 5,0$
III $\epsilon \approx 10$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,5$	$9,3 \pm 1,5$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$	$1,2 \pm 0,5$	$17,3 \pm 7,3$
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8.9\text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,5$	$9,0 \pm 1,5$

Таблица I (продолжение)

I	2	3	4
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$3,5 \pm 0,5$	$8,2 \pm 1,2$
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	$3,2 \pm 0,7$	$8,6 \pm 1,9$
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \pm 0,3$	$17,4 \pm 3,6$
	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \pm 0,6$	$13,1 \pm 4,4$
	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1,6 \pm 0,4$	$13,6 \pm 3,5$
			$\bar{\epsilon} = 9,4$
IV	$\text{CuCl}_2 \cdot 1,87\text{H}_2\text{O}$	$0,6 \pm 0,3$	$25 \pm 13$
$\epsilon \approx 20$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$	$0,7 \pm 0,3$	$23 \pm 10$
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$0,0 \pm 0,3$	$> 30$

переходных металлов четвертого периода, а также алюминия, магния и кальция ( $\epsilon \approx 5$ ). Подавление в этих соединениях определяется, по-видимому, в основном эффектом координирования молекул воды центральным атомом металла, хотя и содержит дополнительный вклад от эффекта образования водородных связей между молекулами воды и анионом. В третью группу ( $\epsilon \approx 10$ ) включены нитраты и перхлораты двух- и трехвалентных металлов первого переходного периода, кальция и магния. Больше, по сравнению со второй группой, подавление захвата для этих соединений связано, по всей вероятности, с увеличением относительного вклада от образования водородных связей с анионами, содержащими большое количество атомов кислорода. К четвертой группе относятся те комплексы, для которых  $\epsilon > 20$ . Из них два - комплексы меди, одного из наиболее сильно координирующих катионов, с малыми количествами воды. Третий -  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ , в молекуле которого два иона  $\text{Cr}^{3+}$ , координирует шесть лигандов, что означает втрое больше катионного заряда на один лиганд, чем в комплексах группы III.

Следует отметить, что качественный скачок при переходе от ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  к ионам переходных металлов проявляется и в устойчивости, например, EDTA-комплексов<sup>/12/</sup>. Константы

устойчивости их при переходе от Li, Na к переходным металлам изменяются на десять порядков величины.

Различие в значениях  $\epsilon$  для ряда аквакомплексов с одним и тем же катионом демонстрирует заметное влияние анионов на величину подавления. Это отчетливо видно на примере рядов аналогичных соединений типа  $\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{X} = (\text{Cl}^-)_2, \text{SO}_4^{2-}, (\text{NO}_3^-)_2, (\text{ClO}_4^-)_2$  и  $n = 2, 4$  и  $6$ , значения  $\epsilon$  для которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

M	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$\chi = (\text{Cl}^-)_2$	$\chi = \text{SO}_4^{2-}$	$\chi = (\text{NO}_3^-)_2$	$\chi = (\text{ClO}_4^-)_2$
$\text{Ca}^{2+}$	2	$5,0 \pm 1,3$	$4,4 \pm 1,3$	-	-
$\text{Ca}^{2+}$	4	$5,1 \pm 0,9$	-	$17,3 \pm 7,3$	-
$\text{Mg}^{2+}$	6	-	$5,1 \pm 0,4$	$9,3 \pm 1,5$	$13,1 \pm 4,4$
$\text{Fe}^{2+}$	6	-	$5,6 \pm 0,5$	-	$13,6 \pm 3,5$
$\text{Co}^{2+}$	6	$4,7 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,9$	$8,6 \pm 1,9$	-
$\text{Ni}^{2+}$	6	$3,8 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,9$	$17,4 \pm 3,6$	-

Аномально сильное подавление в случае соединений меди связано, по-видимому, со способностью последней образовывать особо прочные комплексы<sup>/13/</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. "Химия", М.-Л., 1966, с. 19.
2. Герштейн С.С. и др. УФН, 1969, 97, с. 3.
3. Крумштейн З.В. и др. ОИЯИ, P12-5224, Дубна, 1970.
4. Вильгельмова Л. и др. ЖЭТФ, 1973, 65, с. 24.
5. Кост М.Е. и др. ЖНХ, 1976, 21, с. 1444.
6. Дежи И. и др. В кн.: Труды международного симпозиума по проблемам мезонной химии и мезомолекулярных процессов в веществе. ОИЯИ, Д-10908, Дубна, 1977, с. 128.

7. Качалкин А.К. и др. ОИЯИ, Р14-12236, Дубна, 1979.
8. Fermi E., Teller E. Phys.Rev., 1947, 72, 399.
9. Васильев В.А. и др. ОИЯИ, Р1-10222, Дубна, 1976.
10. Хорват Д. ОИЯИ, Р10-12229, Дубна, 1979.
11. Современная химия координационных соединений. Под редакцией Дж.Льюиса и Р.Уилкинса. ИЛ, М., 1963, с. 348.
12. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. "Мир", М., 1971, с. 30.
13. См ссылку<sup>1/</sup> с. 558.

Рукопись поступила в издательский отдел  
9 февраля 1979 года.