

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 346.49
К-72

29/12-75

P14 - 8997

М.Е.Кост, З.В.Крумштейн, В.И.Михеева,
Л.Н.Падурец В.И.Петрухин, В.М.Суворов,
А.А.Чертков, И.А.Ютландов

3739/2-75

ИЗУЧЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО
ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДА НА АТОМЕ ВОДОРОДА
В ГИДРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

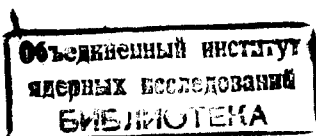
1975

P14 - 8997

М.Е.Кост,* З.В.Крумштейн, В.И.Михеева,*
Л.Н.Падурец,* В.И.Петрухин, В.М.Суворов,
А.А.Чертков,* И.А.Ютландов

**ИЗУЧЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО
ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДА НА АТОМЕ ВОДОРОДА
В ГИДРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Направлено в Журнал неорганической химии



* Институт общей и неорганической химии АН СССР.

SUMMARY

An attempt has been made to study the chemical bonds of hydrogen in transition metal hydrides by investigating the peculiarities of negative pion capture in hydrogen. The pion capture probability is approximated by expression (1) where the coefficient Q implies the chemical structure properties of the molecule. As for protonized hydrogen $Q \rightarrow 0$ /3/ this method makes it possible to estimate the relative change of the electron density of the H-atom in metal hydrides within a period of Mendeleev's Periodic System.

The results of measurements are presented in Table 1 and Figs. 1 and 2. As is shown in Fig. 1, the electron density of hydrogen atoms becomes twice smaller passing from the hydrides of the elements of groups I and II to those of groups IV and V. For metallic hydride pairs $TiH_{1.65} - TiH_2$, $VH_{0.78} - VH_{1.6}$ and $NbH_{0.95} - NbH_{1.7}$ the character of Me-H bond is not changed essentially with increasing the hydrogen content (Table 1).

At the transition from MeH_2 to MeH_3 for Y, La and Ce the coefficient Q is increased. As is seen from Fig. 2 (Q vs. atomic number Z), the measured points are located along two straight lines for ionic hydrides along line I and for metallic ones along line II. This fact suggests the conclusion that the electron density in the hydrogen atoms is about twice larger in ionic hydrides than in metallic ones.

Further, the values of trihydride/dihydride electron density ratio, $\rho_3 / \rho_2 = ZH_3 / ZH_2$ presented in Table 2, show that YH_3 and LaH_3 are ionic hydrides while both ErH_3 and ErH_2 are metallic ones, likewise YH_2 and LaH_2 .

Вопрос о характере связи водорода в гидридах переходных металлов широко обсуждается в ряде работ, но еще далек от своего разрешения. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального изучения этой проблемы на основе нового подхода - путем исследования особенностей захвата π^- -мезонов водородом в гидридах переходных металлов. π^- -мезон может захватиться ядром атома водорода, отдавшего свой электрон для образования химической связи в молекуле, только пройдя промежуточную мезомолекулярную стадию, на которой он замещает электрон Z-H связи в молекуле. Поведение π^- -мезона на этой стадии описывается моделью больших мезомолекул /1/. Основная идея модели состоит в предположении, что при переходе π^- -мезона в связанное состояние может образоваться большая мезомолекула $Z_m \pi^- H_n$, в которой π^- -мезон находится на мезомолекулярной орбитали, геометрически подобной орбитали валентных электронов. В этом случае вероятность захвата π^- -мезонов водородом в бинарных соединениях $Z_m H_n$ определяется соотношением:

$$W = a \frac{n Z^{-2}}{mZ + n}, \quad /1/$$

где величина $\frac{n}{mZ + n}$ пропорциональна вероятности образования мезомолекулы /т.е. предполагается в первом приближении, что атомный захват π^- -мезонов пропорционален плотности электронов/, а величина Z^{-2} пропорциональна вероятности захвата π^- -мезона водородом с мезомолекулярной орбитали; a - коэффициент пропорциональности, определяемый из опыта, он учитывает индивидуаль-

ные особенности химического строения данной молекулы и связан с плотностью электронов на водородном атоме. Ранее было экспериментально показано, что коэффициент a пропорционален электронной плотности на протоне в молекуле. Так, например, было установлено, что коэффициент a линейно связан с индукционной константой σ_X заместителя X в молекулах $CH_3X^{1/2}$, а также показано, что для сильных кислородсодержащих кислот этот коэффициент подавлен более чем в десятки раз /указана верхняя граница его значения/, тогда как для слабых кислот его значения совпадают с полученными интерполяцией экспериментальных данных по формуле /1/ /3/.

Измерения выполнены на пучке π^- -мезонов с энергией 80 МэВ синхроциклотрона ОИЯИ. Постановка опыта и процедура измерений аналогичны описанным нами ранее /4/. Образцы гидридов переходных металлов были синтезированы путем обработки соответствующих металлов водородом в вакуумной установке типа Сивертса. Для сравнения были измерены также некоторые гидриды щелочных и щелочноземельных элементов.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

При рассмотрении данных этой таблицы видна периодичность изменения коэффициента a . На рис. 1 изображена зависимость a для гидридов переходных и соседних с ними щелочных и щелочноземельных металлов 4-6 периодов от номера группы*. Для всех трех изученных периодов наблюдается одинаковая закономерность изменения коэффициента a : уменьшение при переходе от щелочноземельного металла к металлу IV группы и практически постоянное значение a для металлов IV и V групп.

Наибольшее значение a в каждом периоде, как и следовало ожидать, соответствует ионным гидридам калия, кальция и бария. Для сравнения в табл. 1 приведено значение a для гидрида магния, которое оказалось примерно вдвое большим, чем значение a для $NaNH_2$. Такое большое

* Для пар гидридов $TiH_{1,65} - TiH_2$, $VH_{0,78} - VH_{1,6}$ и $NbH_{0,95} - NbH_{1,7}$ коэффициент a в пределах погрешностей измерений не различается, поэтому использовались усредненные его значения, приведенные в четвертой колонке табл. 1.

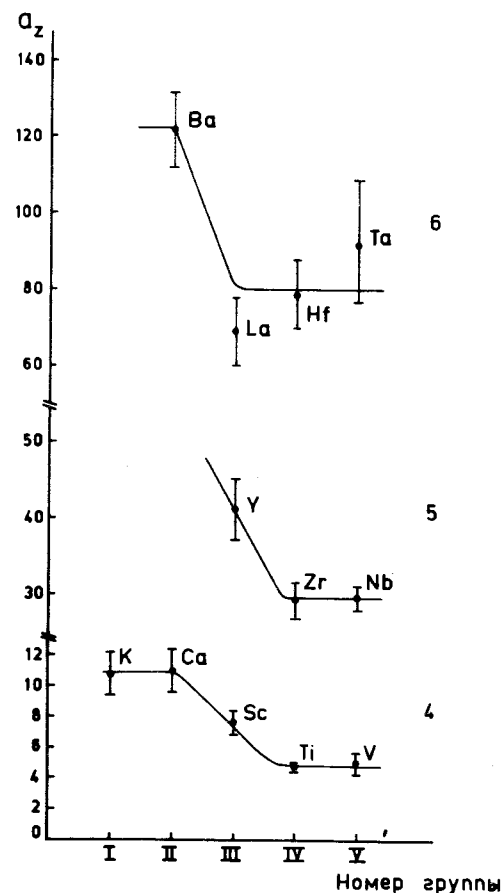


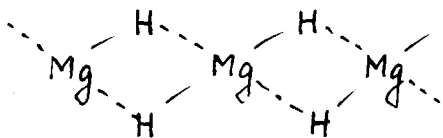
Рис. 1. Зависимость коэффициента a для гидридов элементов 4-6 периодов таблицы Менделеева от номера группы.

Таблица 1

Гидрид	$w \cdot 10^4$	a	\bar{a}
LiH	$350 \pm 40^{5/}$	$1,26 \pm 0,07$	
NaH	$22,0 \pm 2,2$	$3,2 \pm 0,3$	
MgH ₂	$73,0 \pm 3,0$	$7,3 \pm 0,3$	
KH	$14,8 \pm 1,8^{x/}$	$10,7 \pm 1,4$	
CaH ₂	$25,0 \pm 3,0^{5/}$	$11,0 \pm 1,4$	
ScH ₂	$16,0 \pm 1,6$	$8,1 \pm 0,8$	
TiH _{1,65}	$6,6 \pm 0,6$	$4,6 \pm 0,4$	} $4,7 \pm 0,3$
TiH ₂	$8,4 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,5$	
VH _{0,78}	$4,1 \pm 0,6$	$6,6 \pm 1,0$	} $5,3 \pm 0,6$
VH _{1,6}	$5,1 \pm 0,8$	$4,1 \pm 0,7$	
VH _{1,8}	$12,0 \pm 1,2$	$41,4 \pm 4,1$	
YH _{2,9}	$36,0 \pm 1,8$	$79,0 \pm 4,0$	
ZrH ₂	$8,7 \pm 0,7$	$29,2 \pm 2,3$	
NbH _{0,95}	$3,8 \pm 0,7$	$28,2 \pm 4,8$	} $29,9 \pm 3,6$
NbH _{1,7}	$7,5 \pm 1,3$	$31,7 \pm 5,4$	
BaH ₂	$13,4 \pm 1,0$	$122,0 \pm 9,5$	
LaH _{2,05}	$7,4 \pm 1,0$	$69,0 \pm 9,3$	
LaH _{2,95}	$17,5 \pm 0,9$	$115,0 \pm 5,9$	
CeH ₂	$5,2 \pm 0,6$	$52,4 \pm 6,5$	
CeH ₃	$12,5 \pm 1,0$	$85,5 \pm 6,8$	
KrH ₂	$5,3 \pm 0,4$	$86,5 \pm 7,2$	
ErH ₃	$7,0 \pm 0,9$	$76,5 \pm 9,9$	
HfH ₂	$4,1 \pm 0,5$	$79,0 \pm 9,3$	
TaH _{0,79}	$1,9 \pm 0,3$	$93,0 \pm 16,0$	

x/ Опубликованные нами ранее^{6/} данные для KH неверны. При химическом анализе мишени KH, подготовленной для измерений В.И. Гольдманским и Н.И. Холодским, было установлено наличие в ней значительных примесей.

различие коэффициентов a для двух соседних элементов свидетельствует, по-видимому, о существенном различии в характере связи Me-H в этих гидридах и может служить подтверждением наличия промежуточного типа связи в MgH₂, находящемся между ковалентными и ионными гидридами и характеризующем электронно-ненасыщенными водородными мостиками^{7/}:



Приблизительное равенство a для аналогичной пары KH - CaH₂ следующего периода таблицы Менделеева должно быть связано со значительно меньшей долей ковалентной связи водорода в CaH₂ по сравнению с MgH₂. Последующее уменьшение a при переходе к гидридам переходных металлов отражает образование металлической связи, сопровождающееся уменьшением электронной плотности у протона по сравнению с гидридами щелочных и щелочноземельных металлов.

Поскольку для протонированного водорода /как, например, у сильных кислородсодержащих кислот /3/ / $a \rightarrow 0$, , можно произвести оценку масштаба относительного изменения электронной плотности в атоме водорода в гидридах металлов внутри каждого периода. На основании рис. 1 можно сказать, что электронная плотность в атоме водорода уменьшается почти вдвое при переходе от гидридов элементов I-II групп к элементам IV-V групп, где водород наиболее электроположителен.

В исследованных нами парах металлических гидридов нестехиометрического состава TiH_{1,65}-TiH₂, VH_{0,78}-VH_{1,6} и NbH_{0,95}-NbH_{1,7} характер связи Me-H существенно не меняется с увеличением содержания водорода в гидриде - в пределах погрешностей наших измерений электронная плотность у протона в этих парах гидридов одинакова. Это согласуется с результатами измерений ЯМР в гидридах состава TiH_{1,61}-TiH_{1,97} при температурах ниже 310° K /8/.

Совершенно иная картина наблюдается при изменении состава гидридов редкоземельных элементов. Как видно из табл. 1, переход от MeH₂ к MeH₃ для гидридов иттрия, лантана и церия сопровождается существенным увеличением коэффициента a . На рис. 2 приведена зависимость коэффициента a от Z для всех изученных нами гидридов металлов. Полученные экспериментальные значения $a(Z)$ распадаются на две группы и располагаются вдоль двух прямых. При этом на одну прямую (I) попадают значения a для ионных гидридов /KH, CaH₂, BaH₂/ и некоторых тригидридов /Y, La/, а на другую (II) - значения a для металлических гидридов. С этой точки зрения любопытно рассмотреть поведение пар дигидрид-тригидрид редкоземельных элементов. Как видно из

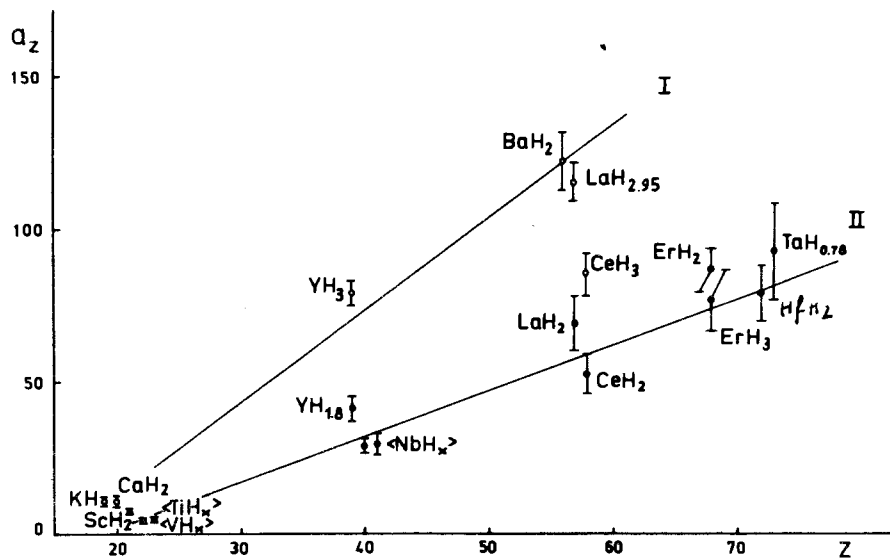


Рис. 2. Зависимость коэффициента a от порядкового номера металла Z .

рис. 2, гидрид $YH_{1,8}$ попадает на прямую металлических гидридов, тогда как тригидрид $YH_{2,9}$ лежит на прямой ионных гидридов. Это дает основание считать тригидрид иттрия ионным гидридом. Аналогичным образом ведут себя гидриды лантана. Следует заметить, что в случае La исключено влияние кристаллической структуры гидридов, так как она одинакова у LaH_2 и LaH_3 . В рамках представлений модели больших мезомолекул различие в значениях коэффициентов a для гидридов одного элемента обусловлено различной электронной плотностью на атоме водорода в этих гидридах. Анализ уравнений прямых I и II

$$a_{\text{ион.}} = (3,02 \pm 0,12) Z - (47,8 \pm 2,7) \quad (I)$$

$$a_{\text{мет.}} = (1,49 \pm 0,06) Z - (27,8 \pm 1,5) \quad (II)$$

позволяет сделать вывод о том, что для гидридов исследованных нами элементов приведенная на один атом водорода плотность электронов примерно в два раза выше в ионных гидридах, чем в металлических.

Вычисленные по данным табл. 1 значения отношений электронных плотностей в атоме водорода для тригидридов и дигидридов $(\frac{\rho_3}{\rho_2})_Z = \frac{a_{ZH_3}}{a_{ZH_2}}$ некоторых элемен-

тов приведены в табл. 2, из которой видно, что в тригидриде иттрия электронная плотность в атоме водорода почти вдвое больше, чем в дигидриде. У LaH_3 и CeH_3 избыток электронной плотности в тригидридах составляет $\approx 60-70\%$, что подтверждается, например, большей химической активностью тригидрида церия по сравнению с дигидридом⁹. У эрбия атом водорода имеет одинаковую электронную плотность для ErH_2 и ErH_3 / $\rho_2 = \rho_3$ в пределах погрешности измерений/, т.е. оба эти гидрида следует отнести к металлическим гидридам. Наблюдающееся относительное снижение электронной плотности на водороде в направлении $LaH_3 - CeH_3 - ErH_3$ вполне согласуется с известным уменьшением основности, т.е. увеличением прочности связи валентных электронов редкоземельных элементов вследствие лантанидного сжатия¹⁰.

Таблица 2

Элемент	Y	La	Ce	Er
$\frac{\rho_3}{\rho_2}$	$1,91 \pm 0,21$	$1,67 \pm 0,24$	$1,63 \pm 0,24$	$0,88 \pm 0,14$

Литература

1. С.С.Герштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. УФН, 97, 3 /1969/.
L.I.Ponomarev. Ann.Rev.Nucl.Sci., 23, 395 /1973/.

2. Л. Вильгельмова, П. Зимрот, В.И. Петрухин, В.Е. Рисин, Л.М. Смирнова, В.М. Суворов, И.А. Ютландов. *ЖЭТФ*, 65, 24 /1973/.
3. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.М. Смирнова, В.М. Суворов, И.А. Ютландов. *ОИЯИ*, P12-5224, Дубна, 1970.
4. В.И. Петрухин, Труды IV Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. *ОИЯИ*, Д1-6349, Дубна, 1971, стр. 431.
5. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. *ЖЭТФ*, 54, 1690 /1968/.
6. В.И. Гольданский, Н.Н. Зацепина, В.И. Петрухин, В.Е. Рисин, В.М. Суворов, И.Ф. Тупицын, Н.И. Холодов, И.А. Ютландов. *ДАН СССР*, 214, 1337 /1974/.
7. Н.И. Мальцева, Ю.Я. Харитонов. *ЖНХ*, 7, 947 /1962/.
8. B. Stalinsky, C. K. Coogan, H. S. Gutowsky. *J. Chem. Phys.*, 34, 1191 /1961/.
9. М.Е. Кост. *ЖНХ*, 2, 2689 /1957/.
10. В.В. Серебренников. *Химия редкоземельных элементов*, т. II, Изд. Томского государственного университета, 1961.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 июня 1975 года.

Кост М.Е., Крумштейн З.В., Михеева В.И., Падурец Л.Н.,
Петрухин В.И., Суворов В.М., Чертков А.А.,
Ютландов И.А.

P14 - 8997

Изучение относительного изменения заряда на атоме
водорода в гидридах переходных металлов

Измерены вероятности захвата π^- -мезонов водородом в гидридах переходных и соседних с ними металлов. По этим данным установлено, что электронная плотность на протоне в ионных гидридах примерно в два раза больше, чем в металлических. Определено относительное изменение электронной плотности на атоме водорода при переходе от гидридов металлов II группы к IV группе 4-6 периодов таблицы Менделеева. Определено относительное различие в электронной плотности на атоме водорода в парах ди-тригидрид для Y, La, Ce и Er.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1975

Kost M.E., Krumstein Z.V., Mikheeva V.I.,
Padurets L.N., Petrukhin V.I. Suvorov V.M.,
Chertkov A.A., Yutlandov I.A.

P14 - 8997

Study of the Relative Charge Change
of Hydrogen Atom in Transition
Metal Hydrides

See the Summary on the reverse side of the title-page.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research
Dubna 1975