

Б. А. НИКИТИН

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

## IV. Образование смешанных кристаллов между инертными газами и другими веществами

*(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 21 VI 1939)*

В предыдущих сообщениях<sup>(1)</sup> на примере молекулярных кристаллогидратов было показано, что инертные газы имеют среди других веществ многочисленных аналогов в смысле образования молекулярных соединений. Действительно, шестиводные кристаллогидраты инертных газов не только имеют тот же состав и строение, как и другие молекулярные кристаллогидраты, но и образуют с ними смешанные кристаллы.

Гидраты Rn, Ar и Ne образуют смешанные кристаллы даже с гидратами таких веществ, молекулы которых составлены из нескольких атомов и имеют постоянный дипольный момент (например, SO<sub>2</sub>). С этой точки зрения было очень интересно выяснить, как далеко идет эта аналогия, с какими веществами сами инертные газы могут выкристаллизоваться в виде смешанных кристаллов. Основываясь на правиле сдвига гидридов, Гримм<sup>(2)</sup> указывал, что летучие гидриды, не имеющие постоянного дипольного момента, по целому ряду физических свойств очень близки к инертным газам. В кристаллической решетке атомы водорода или протоны, как известно, не занимают отдельного места. Молекулы летучих гидридов ведут себя, как псевдоатомы. Можно ждать поэтому образования смешанных кристаллов между CH<sub>4</sub> и аргоном или криптоном. Это установили экспериментально по кривым затвердевания Штакельберг, Куатрам и Антвейлер<sup>(3)</sup>, а также Вейтх и Шрөедер<sup>(4)</sup>. Однако остается открытым вопрос о том, могут ли инертные газы давать смешанные кристаллы с летучими гидридами, молекулы которых обладают большим постоянным дипольным моментом (H<sub>2</sub>S, HCl, HBr, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O). Дипольный характер молекул сказывается только на структуре кристаллических решеток NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O. Молекулы этих веществ кроме того имеют заметно меньший радиус, чем атомы Rn и Ar. Наоборот, кристаллическая структура H<sub>2</sub>S, HCl и HBr имеет тот же тип, как у инертных газов, и радиусы молекул этих веществ близки к радиусам атомов тяжелых инертных газов<sup>(5)</sup>. Однако в литературе есть указания, что возможны случаи образования смешанных кристаллов веществами, молекулы которых составлены из разного числа атомов, например Cl<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub><sup>(6)</sup> или HCl и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>(7)</sup>. Известен также один случай, когда инертный газ аргон образует смешанные кристаллы с кислородом<sup>(4)</sup>. Поэтому представляет интерес изучение возможности образования смешанных кристаллов между инертными газами и веществами, на первый взгляд не имеющими с ними сходства.

Опыты производились преимущественно с радоном, а частично с аргоном и неоном. Образование смешанных кристаллов изучалось по методам

соосаждения и перекристаллизации. В опытах по методу соосаждения в U-образную трубку емкостью 50 мл, находящуюся в криостате при низкой температуре, сначала впускались инертные газы (1 мл воздуха, содержащего около  $10^{-12}$  г Rn или 1 мл Ar и Ne). Затем очень медленным током впускался избыток второго газа. Температура опыта и скорость впуска газа подбирались такими, чтобы кристаллизация происходила непосредственно из газовой фазы, минуя жидкую. По окончании кристаллизации инертные газы определялись как в кристаллах, так и в газовой фазе.

Таблица 1  
Соосаждение радона при кристаллизации различных газов

Газ	$t^\circ$ опыта	Упругость газа	Осаждено, газа в мл	Осаждено Rn в %	Скорость осаждения
NH <sub>3</sub>	-136	< 0.1 мм	1 000	0.7	1 ч.
HCl	-136	12 »	1 000	81.2	1 »
»	-136	12 »	93	34.	1 » 20 м.
H <sub>2</sub> S	-110	21 »	1 000	98.4	1 »
»	-110	21 »	95	65.	— 35 м.
SO <sub>2</sub>	-110	0.2 »	1 000	71.0	1 ч.
»	-90	2 »	100	20	1 » 15 м.
CO <sub>2</sub>	-110	35.7 »	1 000	19.2	1 »

Контрольные опыты показали, что на стенках трубки при низких температурах не происходит заметная адсорбция инертных газов, а в условиях опыта сами они оставались в газообразном состоянии. Полученные для радона результаты приведены в табл. 1.

Только в случае NH<sub>3</sub> захват радона весьма незначителен. Скорость осаждения играет большую роль, так как системы не были в равновесии.

Таблица 2  
Захват радона при перекристаллизации различных веществ

Вещество	$t^\circ$ опыта	Упругость паров вещества	Взято вещества	Осаждено Rn в %	Время перекристаллизации
H <sub>2</sub> O	- 10	1.9 мм	30 г	< 0.1	2 дня
»	-110	?	3 »	<< 0.1	2 ч.
NH <sub>3</sub>	-110	0.7 мм	1 000 мл	<< 0.1	2 »
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	-130	?	3 г	0.7	2 »
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-110	?	3 »	0.3	2 »
HCl	-136	12 мм	100 мл	20.2	2 »
HBr	- 96	124 »	100 »	25.3	2 »
H <sub>2</sub> S	-110	21 »	1 000 »	56.0	30 м.
»	-110	21 »	1 000 »	80.5	2 ч.
»	-100	55 »	47 »	37.0	5 »
SO <sub>2</sub>	-110	0.2 мм	1 000 »	3.6	5 м.
»	-110	0.2 »	1 000 »	21.5	30 »
»	-110	0.2 »	1 000 »	39.0	2 ч.
CO <sub>2</sub>	-110	35.7 »	1 000 »	14.8	2 »
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-110	?	3 г	94.8	2 »

В опытах по методу перекристаллизации радон впускался в трубку, содержащую мелкие кристаллики различных веществ. Трубка выдерживалась различное время, причем за счет перекристаллизации вещества происходил захват радона.

Из табл. 2 видно, что радон практически не захватывается кристаллами H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> и захватывается в заметных количествах кристаллами HCl, HBr, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. Количество захваченного радона сильно растет со временем. Это показывает, что и здесь сме-

шанные кристаллы не находились в равновесии с газовой фазой. Контрольные опыты показали также, что присутствие в газовой фазе  $\text{CO}_2$  не изменяет процент захваченного двуокисью серы радона. В случае адсорбции радона на силикагеле, присутствие  $\text{CO}_2$ , наоборот, уменьшает процент адсорбированного радона в десятки раз<sup>(8)</sup>. Следовательно в данных случаях захват радона может происходить только за счет образования смешанных кристаллов. Отметим здесь, что радиусы молекул  $\text{CO}_2$  или ацетона, вычисленные из коэффициента внутреннего трения, отличаются от радиуса атомов радона менее, чем на 20%.

В табл. 3 приведены результаты нескольких опытов с Ar и Ne.

Таблица 3  
Соосаждение Ar и Ne при кристаллизации  $\text{NH}_3$  и HCl

Газ	$t^\circ$ опыта	Осажде- но газа	Осажде- но Ar в %	Осажде- но Ne в %
$\text{NH}_3$	-185	1 л	< 0.1	< 0.1
HCl	-140	1 »	1.0	< 0.05
HCl	-160	2 »	2.5	< 0.05
HCl	-185	1 »	3.1	< 0.05

С хлористым водородом осаждается заметное, хотя и небольшое, количество аргона, а с  $\text{NH}_3$  аргон не осаждается совсем. Не захватывается он и при перекристаллизации мелких кристаллов льда. Неон не осаждается ни с  $\text{NH}_3$ , ни с HCl; не захватывается он и кристаллами льда, осаждающимися из паров воды на поверхности, охлажденной до  $-185^\circ$ .

Метод соосаждения и перекристаллизации имеет однако тот недостаток, что он не дает ответа на вопрос о том, имеем ли мы неразрывный ряд смешанных кристаллов, или же кристаллы исследуемых веществ могут содержать лишь небольшую изоморфную примесь инертных газов (аналогично системе  $\text{Cl}_2-\text{SO}_2$ ). Зато он имеет большое преимущество в том отношении, что позволяет новым путем производить количественное отделение инертных газов друг от друга. Так например, соосаждением с HCl или  $\text{H}_2\text{S}$  количественно отделяется радон от аргона и неона. Здесь кристаллы взятых веществ являются как бы атомным ситом, которое задерживает в своих ячейках подходящие по размеру большие атомы радона и не задерживает маленьких атомов неона (или гелия). Атомы аргона хотя и подходят по своим размерам, но задерживаются лишь в небольшом количестве, так как обладают значительно меньшей энергией связи, чем атомы радона и молекулы исследованных веществ.

Полученные результаты показывают, что тяжелые инертные газы образуют смешанные кристаллы с летучими гидридами, обладающими большим дипольным моментом—HCl, HBr и  $\text{H}_2\text{S}$ . Они образуют смешанные кристаллы (возможно, что лишь в узких пределах) также с веществами, молекулы которых построены из нескольких атомов  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Так как в молекулярных решетках изоморфное замещение происходит целыми молекулами, то здесь, очевидно, образование смешанных кристаллов зависит не от числа атомов в молекуле, а главным образом от близости размеров замещающих друг друга частиц.

Радиевый институт  
Академия Наук СССР

Поступило  
25 VI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Никитин, Zeitschr. anorg. allg. Chem., **227**, 81 (1936); Журн. общей химии, вып. 12 (1939). <sup>2</sup> Н. G. Grimm u. Wollf, Handb. d. Phys., XXIV, Springer (1933). <sup>3</sup> Stackelberg, Quatram u. Antweiler, Zeitschr. f. Elektroch., **42**, 552 (1936). <sup>4</sup> Weith u. Schroeder, Zeitschr. f. phys. Chem., A., **179**, 16 (1937). <sup>5</sup> Гольдшмидт, Кристаллохимия, Химтеорет (1937). <sup>6</sup> Tetta, Polak u. van der Goot, Z. f. phys. Chem., **84**, 419 (1913). <sup>7</sup> Baume et Georgit-ses, Journ. chim. phys., **12**, 250 (1914). <sup>8</sup> Siebert, Z. f. phys. Chem. A **180**, 169 (1937).