

Б. А. НИКИТИН

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

V. Соединение радона с фенолом

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

До сих пор с несомненностью была установлена только одна группа химических соединений инертных газов—кристаллогидраты с шестью молекулами воды, из чего видно, что инертные газы могут образовывать молекулярные соединения, обусловленные ван-дер-ваальсовыми силами. В основу настоящих исследований положена мысль, что инертные газы в смысле образования молекулярных соединений имеют многочисленных аналогов среди других веществ. Это прежде всего—летучие гидриды, молекулы которых являются псевдоатомами. Аналогами инертных газов являются также вещества с типичной атомной связью, молекулы которых, хотя и построены из нескольких атомов, но в первом приближении могут рассматриваться, как сферы, близкие по своим размерам к атомам тяжелых инертных газов (SO_2 , C_2H_6 и др.). Устойчивость молекулярных соединений зависит от размеров частиц и от величины ван-дер-ваальсовых сил. Условия, управляющие образованием молекулярных соединений, пока остаются невыявленными. Мы не знаем, почему в одних случаях эти соединения образуются, а в других мы их получить не можем.

Таблица 1

Радиус 10^{-8} см	Полярность $\alpha \cdot 10^{-23}$	Иониз. потенц. I	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{-18}$	t° кип.	t° плавл.
Kr 1.98 . . .	24.6	13.9	—	121	117
CH_4 2.08 . . .	26.1	13.7	—	112	90
Rn ~ 2.2 . . .	54.2	10.7	0	210	202
H_2S 2.05 . . .	37.8	10.4	0.93	243	190
HBr 2.04 . . .	35.8	13.2	0.78	206	187

В табл. 1 приведены два примера близости размеров частиц и ван-дер-ваальсовых сил [трактуемых по теории Лондона⁽¹⁾] у инертных газов и некоторых летучих гидридов. Действительно, метан и криптон с одной стороны, а радон, сероводород и бромистый водород с другой, имеют близкие температуры кипения и плавления.

Добавим здесь, что аналогия между ними идет настолько далеко, что они могут изоморфно замещать друг друга в кристаллической решетке⁽²⁾.

В свое время открытие инертного характера элементов О-группы, невозможности образования ими солей или окислов, послужило отправным пунктом для создания теории ионной связи. Изучение молекулярных соединений инертных газов должно, по нашему мнению, сыграть не меньшую роль в деле познания природы всего класса молекулярных соединений и закономерностей их образования. Первым шагом в этом направлении является установление аналогии между инертными газами и другими веществами. Метан и криптон настолько сходны по размерам частиц и по величине ван-дер-ваальсовых сил, что они должны давать во всех случаях одинаковые молекулярные соединения, обладающие близкой устойчи-

востью. Радон не обладает постоянным дипольным моментом, чем он отличается от H_2S и HBr . В тех молекулярных соединениях, которые обусловлены главным образом наличием дипольного момента (например, $\text{CS}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{S}$) вряд ли он будет проявлять аналогию с сероводородом. С HBr он не будет проявлять аналогию кроме того и в тех соединениях, где молекулы последнего диссоциированы, т. е. в оксониевых и подобных им других соединениях. В тех же случаях, когда молекулярное соединение обусловлено главным образом поляризуемостью частиц, радон должен быть ближайшим аналогом H_2S и HBr . Эти идеи открывают широкий путь для получения новых групп химических соединений инертных газов. К сожалению, химия молекулярных соединений еще очень мало разработана. Известно лишь несколько соединений для аналогов инертных газов. Одним из них является соединение сероводорода с фенолом $\text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, которое открыли по кривым затвердевания Террес и Фолльмер⁽³⁾. Оно плавится конгруэнтно при 47° . Из других молекулярных соединений фенола известно только одно $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, которое несправедливо называют гидратом фенола. Если для образования подобных соединений с фенолом наличие дипольного момента не является необходимым условием, то их должны давать и инертные газы. Эта группа соединений должна быть многочисленной, как и молекулярные кристаллогидраты.

Террес и Фолльмер получали соединение сероводорода с фенолом охлаждением жидких смесей обоих компонентов. Для нашей цели этот способ был мало удобным и мы применили другой. При действии газа на измельченный твердый фенол соединение при комнатной температуре не образуется. Необходимо охладить реакционную трубку до -35° , тогда давление в сосуде начнет быстро падать. В присутствии кристаллических зародышей соединения реакция при комнатной температуре идет сравнительно быстро. Соединение сероводорода с фенолом диссоциирует на составные части, причем каждой температуре отвечает определенная упругость диссоциации:

t°	—10	0	15	20	25.3
P мм	408	498	449	580	760

Логарифм P является линейной функцией от температуры. Как видно, соединение $\text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ является значительно устойчивее гидрата $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, у которого упругость диссоциации достигает 1 атм уже при 0.3° .

В предыдущих сообщениях был описан новый метод получения диссоциирующих соединений⁽⁴⁾. Он основан на соосаждении исследуемого газа при образовании аналогичного изоморфного соединения другого вещества. Если радон (или аргон) образует аналогичное соединение с фенолом, то при образовании $\text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ из газообразного H_2S и фенола в присутствии радона последний также должен переходить в осадок. Действительно, поскольку сами Rn и H_2S могут образовывать смешанные кристаллы⁽²⁾, то и все их аналогично построенные молекулярные соединения должны быть изоморфны. Как показал В. Г. Хлопин и его сотрудники⁽⁵⁾, доказательством изоморфного соосаждения может служить приложимость закона Бертло—Нернста к распределению микрокомпонента между твердой кристаллической и жидкой (в нашем случае газообразной) фазой. Константа распределения

$$D = \frac{\% \text{Rn в крист.} \cdot \% \text{H}_2\text{S в газе}}{\% \text{Rn в газе} \cdot \% \text{H}_2\text{S в крист.}}$$

должна оставаться постоянной, вне зависимости от относительного количества обеих фаз. Конечно, твердый раствор для этого должен быть разбавленным, т. е. кристаллы должны содержать лишь небольшую изоморфную примесь инертных газов. Кроме того кристаллы должны многократно

перекристаллизоваться, для того чтобы установилось равновесие в распределении радона между твердой и газовой фазами.

Опыты производились при 15°. Эвтектика фенол— $\text{H}_2\text{S}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ лежит при 36°⁽³⁾, поэтому система состояла из двух твердых фаз (фенол и соединение) и газообразной. Как показали контрольные опыты, самим фенолом радон не захватывается. Состояние равновесия может быть достигнуто тремя путями. Можно в реакционной U-образной трубке получить соединение $\text{H}_2\text{S}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, затем впустить радон (1 мл воздуха, содержащий около 10^{-12} г Rn) и дать кристаллам соединения H_2S многократно перекристаллизоваться, причем радон будет переходить в кристаллы (путь снизу). Можно наоборот, осадить при низкой температуре почти 100% H_2S и Rn и оставить перекристаллизовываться при 15° (путь сверху). Наконец, можно производить осаждение соединения H_2S в присутствии Rn: предыдущие исследования с гидратами показали, что в момент образования кристаллов происходит их многократная перекристаллизация. По окончании опыта радон определялся в газовой фазе и в кристаллах (табл. 2).

Таблица 2

Метод	Время	Осаждено H_2S в %	Осаждено Rn в %	<i>D</i>
Контроль	2 дня	0	0.15	—
Путь снизу	15 м.	40	3.0	—
» »	2 дня 22 ч.	49.0	53.4	1.19
Осаждение	15 м.	51.1	57.2	1.28
»	15 м.	59.5	65.7	1.30
Путь снизу	4 дня 22 ч.	73.1	77.3	1.25
Осаждение	15 м.	75.4	80.0	1.30
Путь сверху	3 дня 20 ч.	87.1	89.0	1.20

Мы видим, что радон соосаждается с кристаллами $\text{H}_2\text{S}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, причем константа распределения *D* действительно остается постоянной в пределах ошибок опыта. Следовательно радон дает аналогичное молекулярное соединение $\text{Rn}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, которое значительно устойчивее его гидрата⁽⁴⁾, так как легко получается при комнатной температуре. Устойчивость его, как мы и предполагали, близка к устойчивости соединения H_2S , так как константа *D* имеет значение около 1. Следовательно его температура плавления тоже должна быть около 50°. Интересно, что в отличие от гидратов, соединения с фенолом плавятся конгруэнтно. Возможно, что они могут существовать и в жидком состоянии. Мы видим, что для образования соединения с фенолом наличие дипольного момента не является необходимым условием. Аргон также соосаждается с $\text{H}_2\text{S}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, причем константа распределения *D* близка 0.002. Аналогичные соединения были получены нами также для SO_2 , HCl и HBr , причем прямые $\log P-t$ для всех соединений идут параллельно. Результаты исследования соединений других инертных газов и их аналогов с фенолом, а также с другими органическими веществами, будут описаны в следующих сообщениях.

Радиевый институт
Академия Наук СССР

Поступило
25 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. London, Trans. Farad. Soc., **33**, 8 (1937). ² Б. А. Никитин, ДАН, XXIV, № 6 (1939). ³ Terres u. Vollmer, Petroleum ZS, **31**, № 19, 1 (1935). ⁴ В. Nikitin, ZS f. anorg. allg. Chem., **227**, 81 (1936); Журн. общей химии, вып. 12 (1939). ⁵ В. Г. Хлопин, Тр. радиев. ин-та, **4**, 34 (1938).