

Б. А. НИКИТИН

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ.
СОЕДИНЕНИЕ КСЕНОНА С ФЕНОЛОМ*(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 26 VII 1940)*

В предыдущем сообщении⁽¹⁾ было показано, что при образовании молекулярного соединения $\text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (путем воздействия газообразного сероводорода на твердый фенол) кристаллы этого соединения сероводорода изоморфно захватывают находящиеся в газовой фазе инертные газы—радон и аргон. Таким образом методом изоморфного соосаждения было доказано существование новой группы соединений инертных газов, общей формулы $\text{M} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Однако предложенный автором⁽²⁾ для изучения молекулярных соединений метод изоморфного соосаждения не позволяет определить обычные свойства получаемого соединения. Он дает величину константы распределения инертного газа между газовой фазой и кристаллами какого-либо соединения, изоморфного с соответствующим соединением инертного газа, и вместе с тем формулу этого соединения. Кроме того этот метод позволяет установить аналогию между инертным газом и другим веществом (например Rn и H_2S), когда они оба дают с третьим веществом (например H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) аналогичные молекулярные соединения, способные к тому же образовывать друг с другом смешанные кристаллы. Для получения новых молекулярных соединений инертных газов очень плодотворным оказалось выведенное автором⁽³⁾ элементарное правило аналогии: «Если два вещества обладают близкими ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размерам и форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные молекулярные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы». Это правило позволило установить ряды аналогов среди веществ, образующих молекулярные соединения. Экспериментальные исследования кристаллогидратов, соединений с фенолом и толуолом подтвердили правильность этих представлений. Так как ван-дер-ваальсовы силы имеют комплексный характер, то правило аналогии может выявлять только безусловных аналогов, когда у двух веществ оказываются близкими соответственно все составляющие ван-дер-ваальсовых сил, а также размеры и форма молекул. Однако может случиться, что у двух веществ суммарный эффект ван-дер-ваальсовых сил окажется одинаковым при различии их составляющих (поляризуемости и дипольного момента) или различие в величине ван-дер-ваальсовых сил будет скомпенсировано за счет разницы в размерах и форме их молекул.

Такие «небезусловные» аналоги легче всего выявить экспериментальным путем.

Для ксенона очень трудно указать заранее среди других веществ ближайшего аналога в смысле образования молекулярных соединений. Поскольку методом изоморфного соосаждения было доказано⁽¹⁾, что радон и аргон дают соединения с фенолом, то существование аналогичного соединения ксенона не вызывает сомнений. Гексагидраты сероводорода и ксенона обладают довольно близкой устойчивостью (при 0° упругость диссоциации гидрата H_2S равна 731 и для гидрата ксенона порядка 880 мм). Поэтому можно ждать, что упругости диссоциации соединения ксенона с фенолом будет не сильно ниже упругости диссоциации соединения сероводорода с фенолом. Однако здесь нужно помнить, что сероводород обладает заметным дипольным моментом. Ксенон и сероводород не являются безусловными аналогами, поэтому большую близость свойств будут показывать далеко не все их молекулярные соединения. Так как для инертных газов (Rn и Ar) соединения с фенолом были получены только методом изоморфного соосаждения, то представляло интерес получить их классическим методом — сжатием газа над твердым фенолом, и определить упругости диссоциации при различных температурах. Легче всего должен давать это соединение ксенон, а затем криптон.

Сероводород при комнатной температуре и парциальном давлении в 1 атм. не реагирует с твердым фенолом. Реакция начинается только при -40° . При наличии кристаллических зародышей соединения реакция при комнатной температуре идет сравнительно быстро. Хлористый водород реагирует с фенолом еще труднее и реакция при атмосферном давлении начинается только при -60° или -70° ⁽³⁾.

Для опытов служил спектрально чистый ксенон, полученный в количестве 10 мл по методу Peters'a⁽⁴⁾ из криптоно-ксеноновой смеси, изготовляемой Опытно-механическим заводом ВЭИ в Москве. Применявшийся для опытов криптон содержал менее 1% ксенона. В эвакуированную U-образную трубку емкостью 5 мл со шлифом и двумя кранами, содержащую тщательно высушенный мелко растертый твердый фенол, впускались инертные газы. К трубке присоединялся манометр, по показаниям которого можно было заметить начало реакции и измерить упругости диссоциации соединений. При парциальных давлениях до 1,5 атм. и температурах от комнатной до -185° ни аргон, ни криптон, ни ксенон не реагируют с фенолом. Так как имевшееся в распоряжении количество ксенона не позволяло применить высокие давления, то пришлось прибегнуть к добавлению кристаллических затравок изоморфных соединений фенола. В эвакуированную трубку с фенолом при -50° осторожно впускался сероводород. Когда по показаниям манометра можно было судить о том, что реакция началась и давление упало на 25—30 мм, избыточный сероводород полностью откачивался насосом. Затем в трубку впускался ксенон. При наличии зародышей соединения $H_2S \cdot 2C_6H_5OH$ реакция ксенона с фенолом при парциальном давлении ксенона в 1 атм. начинается при -30° . Реакция проводилась до тех пор, пока количество прореагировавшего ксенона не превышало в 50—100 раз количества затравки соединения сероводорода. Таким образом наличие затравки должно очень мало сказаться на упругости диссоциации соединения ксенона, во всяком случае ошибка здесь лежит сильно ниже 20 мм. При каждой температуре равновесие достигалось с обеих сторон. Для достижения равновесия необходимо время порядка многих часов. Упругости диссоциации соединения ксенона с фенолом приведены в таблице и сопоставлены с упругостями диссоциации полученных ранее⁽³⁾ соединений хлористого водорода, сероводорода и бромистого водорода.

Логарифм упругости диссоциации этих соединений линейно изменяется с температурой. Эти прямые для всех четырех соединений идут почти параллельно.

Упругости диссоциации некоторых молекулярных соединений фенола (в мм)

	-30°	-20°	-10°	0°	+4°	+5,3°	+25,3°
Xe	115	195	340	630	760	—	—
HCl	106	187	319	560	—	760	—
H ₂ S	35	60	108	198	—	—	760
HBr	29	50	91	160	—	—	640

Полученные результаты показывают, что устойчивость соединения ксенона с фенолом почти в 3 раза меньше устойчивости соединения сероводорода с фенолом. Это согласуется и с тем фактом, что константа распределения радона между кристаллами соединения сероводорода и газовой фазой близка к единице (1), что указывает на то, что упругости диссоциации этих соединений очень близки. Очевидно, в молекулярных соединениях с координационным числом 2 наличие дипольного момента играет значительно большую роль, чем в соединениях с координационным числом 6.

Упругость диссоциации соединения ксенона с фенолом очень близка к таковой соединения хлористого водорода. Очевидно, здесь разница в поляризуемости скомпенсировалась за счет наличия у HCl заметного дипольного момента.

Из данных распределения ранее уже было доказано (3), что соединение радона с фенолом изоморфно с соединением хлористого водорода с фенолом и, следовательно, последнее обусловлено ван-дер-ваальсовой, а не какой-либо иной связью и является молекулярным, а не оксониевым соединением. Действительно, вещества с разным типом связи в кристаллической решетке не могут давать смешанных кристаллов. Кроме того два безусловных аналога H₂S и HBr дают с фенолом соединения, обладающие, как видно из таблицы, очень близкой устойчивостью. Изоморфизм соединений ксенона и хлористого водорода с фенолом можно очень наглядно показать тензиометрическим анализом. Если эти соединения не изоморфны, не дают смешанных кристаллов, то давление в сосуде, содержащем оба соединения, должно равняться сумме упругостей диссоциации обоих соединений, например, при -10° должно составлять 659 мм. Опыт, поставленный с эквивалентным количеством HCl и Xe, показал, что при -10° в сосуде устанавливается давление 335 мм, т. е. лежащее между упругостями диссоциации соединений HCl и Xe с фенолом. Этот факт показывает, что в данном случае мы имеем не случайное совпадение свойств соединений, не формальную, а истинную глубокую аналогию между ксеноном и хлористым водородом. Бывшие в распоряжении количества ксенона были настолько малы, что определить прямым путем формулу соединения ксенона с фенолом не представилось возможным. Однако, поскольку соединение ксенона с фенолом изоморфно с соответствующими соединениями сероводорода и хлористого водорода, ему следует приписать аналогичную формулу Xe · 2C₆H₅OH. Соединение ксенона с фенолом оказывается заметно более устойчивым, чем единственно известное до сих пор соединение ксенона, а именно его гидрат (5). Упругость диссоциации этого соединения достигает 1 атм. при +4°, тогда как для гидрата уже при -1,3°.

Образование соединения криптона с фенолом пока удалось доказать только качественно. При 0° криптон начинает реагировать с фенолом

при давлениях порядка 25—30 атм. Равновесие в системе устанавливается значительно медленнее, чем в случае ксенона. При 0° упругость диссоциации соединения криптона с фенолом имеет порядок 6—10 атм. Исследование этого соединения продолжается.

Мы видим, таким образом, что молекулярные соединения инертных газов не ограничиваются гидратами, существуют и другие и даже более устойчивые—например, соединения с фенолом. Для изучения химии молекулярных соединений инертных газов путеводной нитью является правило аналогии. Теоретически и экспериментально удается установить ряд аналогов инертных газов в смысле образования молекулярных соединений. Попутно в сомнительных случаях решается вопрос о типе связи в соединении. Так удалось доказать, что HCl и HBr дают с фенолом, так же как и инертные газы, молекулярные соединения, обусловленные вандер-ваальсовой связью.

Радиевый институт
Академии Наук СССР

Поступило
26 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Никитин, ДАН, XXIV, 567 (1939). ² Б. Никитин, ЖОХ, 9, 1167 (1939). ³ Б. Никитин, Изв. Акад. Наук, сер. хим., № 1 (1940). ⁴ Peters и Weil, ZS. phys. Chem. A, 148, 1 (1930). ⁵ R. de Forcrand, C. R., 181, 15 (1925).