

Член-корреспондент АН СССР Б. А. НИКИТИН и Э. М. ИОФФЕ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫМИ ГАЗАМИ СОЕДИНЕНИЙ С БРОМИСТЫМ И ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

Многие летучие гибриды, молекулы которых имеют электронную оболочку, аналогичную оболочке атомов благородных газов (как, например, сероводород), образуют ряд молекулярных соединений с неорганическими и органическими веществами. Из их числа можно назвать гидраты, соединения с фенолом и толуолом.

В работах Б. А. Никитина ⁽¹⁾ было показано, что в образовании этих соединений выявляется химическая аналогия между благородными газами и летучими гидратами. Действительно, кроме ранее известных гидратов благородных газов, им были открыты их соединения с фенолом и толуолом.

Аналогия между благородными газами и летучими гидридами оказывается здесь настолько глубокой, что их соответствующие соединения образуют друг с другом твердые растворы. Таким образом, открывается путь для поисков новых соединений благородных газов и изучения их химических свойств.

Известно, что бромистый и хлористый алюминий образуют многочисленные молекулярные соединения с органическими и неорганическими веществами. Для нас представляют здесь интерес открытое В. А. Плотниковым ⁽²⁾ сложное соединение $\text{AlBr}_3 \cdot \text{CHBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ и исследованные Бильтцем и Кейнеке ⁽³⁾ чистые соединения $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$.

С бромистым и хлористым алюминием дает аналогичные соединения и другой летучий гидрид — фосфористый водород ⁽⁴⁾.

Мы поставили себе целью выяснить, дают ли аналогичные соединения благородные газы с AlBr_3 и AlCl_3 .

При образовании молекулярных соединений, обусловленных вандер-ваальсовой связью, из благородных газов наиболее реакционно-способным является радон. Однако он доступен лишь в невесомых количествах, определяемых радиометрически.

Поэтому мы решили исследовать, происходит ли изоморфное осаждение радона при образовании соединений $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$.

Первое соединение легко образуется при комнатной температуре при действии газообразного сероводорода на мелко растертый твердый бромистый алюминий. Упругость диссоциации этого соединения при $+10^\circ \text{C}$ составляет 35 мм рт. ст. В ряде опытов мы переводили в присутствии радона до 99,7% сероводорода из газовой фазы в твердую фазу — соединение $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$.

После проведения реакции анализ газовой и твердой фаз показывал, что в твердой фазе после промывки ее газообразным сероводородом оставалось не более 3—5% радона.

Такие количества, как неоднократно было показано во всех предыдущих исследованиях, трудно отмываются в контрольных опытах.

Следовательно, в то время как сероводород практически количественно переходил из газовой фазы в твердую, радон практически количественно оставался в газовой фазе.

Количественной характеристикой изоморфного соосаждения, как показал В. Г. Хлопип и его сотрудники (5), является константа D закона распределения:

$$\frac{x}{100-x} = D \frac{y}{100-y},$$

где x — процент перешедшего в твердую фазу распределяющегося микрокомпонента (в нашем случае радона), а y — процент перешедшего в твердую фазу макрокомпонента (сероводорода).

Константа распределения радона в системе газовая фаза — гидрат сероводорода при температуре $-3,5^\circ$ равна 2,4.

В системе газовая фаза — соединение H_2S с фенолом она равна 1,25 при 15° . Если предположить, что в нашем случае неотмытое из твердой фазы количество радона обусловлено не механическим захватом, а изоморфным соосаждением, то вычисленная средняя из ряда опытов величина константы распределения составит 0,0003. Она на 4 порядка меньше, чем константа распределения в тех случаях, когда радон заведомо образует аналогичные с сероводородом соединения.

В системах газовая фаза — гидрат сероводорода и газовая фаза — соединение сероводорода с фенолом радон в большем отношении переходит в твердую фазу, чем сероводород. Отсюда следует вывод, что наиболее реакционноспособный (в смысле образования молекулярных соединений, обусловленных ван-дер-ваальсовой связью) благородный газ радон не образует аналогичных с сероводородом соединений с бромистым алюминием.

Газообразный сероводород очень медленно реагирует с мелко растертым хлористым алюминием. Поэтому мы производили кристаллизацию соединения $AlCl_3 \cdot H_2S$ из расплавов в присутствии радона, медленно снижая температуру от $+60^\circ$ до комнатной.

Для уменьшения механического захвата мы производили укрупнение кристаллов соединения путем их перекристаллизации в течение нескольких суток при температуре $+50^\circ C$. При комнатной температуре расплав полностью затвердевает.

Анализ газовой и твердой фаз показал, что при переходе в твердую фазу 80% от взятого количества сероводорода в ней можно обнаружить всего лишь 1—2% от взятого количества радона. Такое количество радона в твердой фазе, очевидно, обусловлено механическим захватом.

Если считать, что здесь имеет место изоморфное соосаждение соединения $AlCl_3 \cdot Rn$ с соединением $AlCl_3 \cdot H_2S$, то константа распределения, по данным наших опытов, в среднем составила бы всего лишь 0,004.

Отсюда мы делаем вывод, что и в этом случае радон не дает соединения, аналогичного соединению сероводорода с хлористым алюминием.

Результаты наших опытов показывают, таким образом, что при образовании хлористым и бромистым алюминием молекулярных соединений основную роль играют не ван-дер-ваальсовы силы. Повидимому, здесь образуются структуры с отрицательно заряженным атомом алюминия и положительно заряженным атомом серы.

Можно ждать, что благородные газы также не будут образовать

вать соединений с другими галогенидами, как, например, $TiCl_4$, $CuCl$ и др., с которыми сероводород и фосфористый водород образуют молекулярные соединения.

Радиевый институт
Академии Наук СССР

Поступило
1 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1940). ² В. А. Плотников, ЖРФХО, **5**, 1166 (1913). ³ W. Biltz u. E. Keunеске, Z. anorg. allg. Chem., **147**, 171 (1925). ⁴ R. Holtje u. F. Meyer, *ibid.*, **197**, 93 (1931). ⁵ В. Г. Хлопин, Тр. Радиевого ин-та АН СССР, **2**(1933); **3** (1937).