

УДК 546.29:547.562.32'023

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Н. КАЗАНКИН, Ф. И. КАЗАНКИНА, А. А. ПАЛЛАДИЕВ,
А. М. ТРОФИМОВ

ПОГЛОЩЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ ПАРАФТОРФЕНОЛОМ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 15 II 1972)

Захват аргона при кристаллизации *n*-фторфенола из расплава наблюдали Мокк с сотрудниками (¹). При давлении аргона над расплавом около 100 атм. содержание поглощенного газа в кристаллах *n*-фторфенола достигало 1 вес. %. Авторы предположили, что захват газа связан с образованием клатратного соединения.

В публикуемой работе приводятся данные, которые показывают, что поглощение газа *n*-фторфенолом существенно отличается от изученной ранее клатрации газов другими производными фенола (²⁻⁶). Показано, что обычная кристаллическая форма *n*-фторфенола уже является клатратной и устойчивой вне зависимости от степени заполнения полостей в структуре *n*-фторфенола.

Для выяснения условий существования клатратных соединений *n*-фторфенола с благородными газами сняты фазовые диаграммы, определены изотермы сорбции ксенона и криптона твердым *n*-фторфенолом в диапазоне температур $+20 \div -23^\circ \text{C}$ и давлений до 2 атм.

Процесс поглощения газов с образованием клатратов сопровождается обычно формированием соответствующей кристаллической структуры.

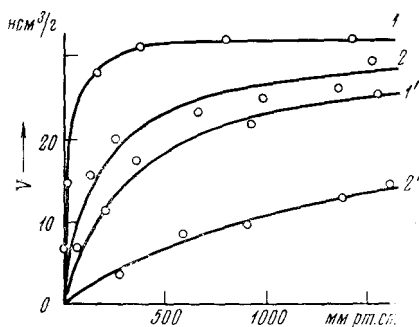


Рис. 1. Изотермы клатрации ксенона (1, 1') и криптона (2, 2') *n*-фторфенолом: 1, 2 — при -23°C ; 1', 2' — при $+20^\circ \text{C}$

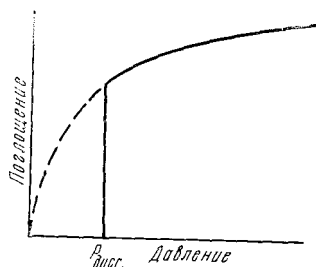


Рис. 2. Типичная изотерма клатрации благородных газов рядом производных фенола

У всех изученных ранее клатратообразующих веществ ряда производных фенола исходная кристаллическая форма не является клатратной. Кроме того, в заранее сформированной структуре «хозяина» изолированные друг от друга полости недоступны для молекул «гостей». По этим причинам скорость клатратообразования во многом определяется скоростью перекристаллизации матричного вещества. Увеличение скорости перекристаллизации в наших условиях достигалось непрерывным измельчением кристаллов *n*-фторфенола. Однако и в этом случае процесс клатрации приходил к равновесию через 5—6 час. Применяемые в работе методики исследования

изотерм и снятия $P - t$ -диаграмм предусматривали необходимость длительного контакта газа с n -фторфенолом. Навеска n -фторфенола помещалась в толстостенную стеклянную ампулу, соединенную длинной капиллярной трубкой с манометром и устройствами для напуска газа и вакуумирования системы. Ампула заполнялась стальными шариками, которые непрерывно встряхивались при ударе эксцентрика по капиллярной трубке, в результате чего достигалось непрерывное измельчение n -фторфенола. Используемые в работе n -фторфенол и газы подвергались дополнительной очистке, которая контролировалась с помощью хроматографического анализа. Температура плавления подготовленного к работе n -фторфенола составляла $47,5^\circ$. Газы содержали 100,0% основного компонента. Количество поглощенного газа определялось в каждом случае после откачки оставшегося газа и плавления содержимого ампулы.

Результаты, полученные при определении изотерм сорбции ксенона и криптона n -фторфенолом, представлены на рис. 1, из которого видно, что n -фторфенол способен поглощать значительные количества газа, причем поглощение зависит в значительной степени от температуры. В исследованном интервале давлений сорбция ксенона достигает предела уже при температуре -23° . Поглощение криптона завершается в области более высоких давлений. Отличительной особенностью изотерм клатрации ксенона и криптона n -фторфенолом является то, что они не имеют срыва в области малых давлений. Типичная изотерма клатрации благородных газов рядом производных фенола показана на рис. 2. Наблюдаемый в этом случае срыв изотермы характеризует давление диссоциации клатратного соединения. Обычно процесс клатрации связан с переходом основной α -формы в β -форму. Отсутствие срыва изотермы при клатрации газов n -фторфенолом свидетельствует о том, что уже исходная кристаллическая форма n -фторфенола способна поглощать газ. Экспериментальные данные.

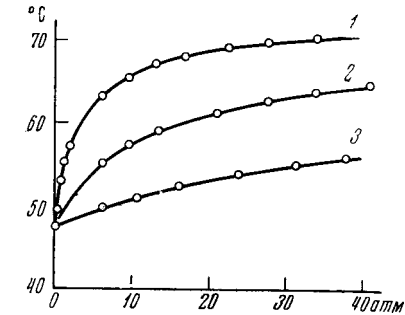


Рис. 3. Диаграммы состояния систем: n -фторфенол — ксенон (1), n -фторфенол — криптон (2), n -фторфенол — аргон (3)

Таблица 1

Теплоты клатратообразования и константы уравнения Лэнгмюра

Газ	Т-ра, $^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^3$, мм рт. ст. $^{-1}$	V_m , нсм 3 /г	$-\Delta H$, ккал/моль
Kr	+20	0,54	30,4	7,8
	0	1,11	33,3	7,8
	-23	6,04	30,3	7,8
Xe	+20	3,4	29,4	8,8
	0	14,4	32,5	8,8
	-23	45,5	32,3	8,8

обработанные в координатах $P/V - P$, при графическом представлении, образуют прямые линии. Это свидетельствует о том, что изотерма поглощения благородных газов n -фторфенолом в исследованной области давлений описывается уравнением Лэнгмюра. Согласно теории клатратных растворов, этот случай соответствует заполнению каждой полости «хозяина» лишь одной молекулой «гостя». В табл. 1 приведены рассчитанные по экспериментальным данным значения коэффициентов изотермы Лэнгмюра и теплот клатратообразования.

Из данных табл. 1 видно, что величины предельной клатрации одинаковы для ксенона и криптона и соответствуют поглощению одной молекулы газа на 6 молекул *n*-фторфенола. Максимальный состав клатратного соединения благородных газов с *n*-фторфенолом может быть представлен формулой $M \cdot 6n\text{-C}_6\text{H}_5\text{OF}$, где *M* — молекула «гостя».

Определение *P* — *t*-диаграмм производилось визуально по методике, которая была нами уже подробно описана (⁵). На рис. 3 приведены диаграммы состояния систем: *n*-фторфенол — ксенон, *n*-фторфенол — криптон и *n*-фторфенол — аргон. Изображенные на диаграммах линии соответствуют трехфазному равновесию клатрат *n*-фторфенола — жидкость — газ. Из рисунка видно, что с возрастанием давления повышается температура плавления соединения. Например, при давлении ксенона в 35 атм. температура плавления составляет 70,5°, что на 23° превышает температуру плавления чистого *n*-фторфенола. Очевидно, газовые молекулы, проникая в решетку *n*-фторфенола, заполняют полости и стабилизируют структуру. Если бы полости в структуре *n*-фторфенола отсутствовали, то тогда растворимость благородных газов в твердом *n*-фторфеноле была бы ниже, чем в жидком, и с повышением давления температура плавления должна была бы понижаться. Таким образом, ход линии убедительно свидетельствует о том, что исходная кристаллическая форма *n*-фторфенола является клатратной. В соответствии с этим на диаграммах *P* — *t* отсутствуют линии трехфазных равновесий: твердый *n*-фторфенол — жидкость — газ и твердый *n*-фторфенол — клатрат — газ.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Ленинград

Поступило
2 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. E. Mosk, J. E. Myers, E. A. Trabant, *Industr. and Eng. Chem.*, **12** (1961).
² Б. А. Никитин, ДАН, № 8—9, 570 (1940). ³ Б. А. Никитин, М. Н. Ковальская, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 9. ⁴ J. H. Van der-Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959). ⁵ А. М. Трофимов, Ю. Н. Казанкин, *Радиохимия*, **10**, 4 (1968). ⁶ S. A. Allison, R. M. Barrer, *Trans. Farad. Soc.*, **64** (2), 549 (1968).