

УДК 541.123 + 548.562

## Условия клатратообразования в системах, моделирующих газовые гидраты

В. Л. БОГАТЫРЕВ

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)  
E-mail: Bogatyr@che.nsk.su

(Поступила 16.03.2001)

### Аннотация

Путем изучения ионообменных равновесий разработана методология экспериментального количественного определения клатратоподобных агрегатов, образующихся в растворах при температурах, выше температуры кристаллизации ионных клатратов.

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянный интерес исследователей вызывает вопрос о возможной предорганизации клатратоподобных ассоциатов в водных системах с клатратообразующими веществами во всем объеме раствора при температуре, близкой к температуре кристаллизации клатратов и выше. Агрегативный механизм роста кристаллов различных веществ был предсказан Е. С. Федоровым еще в 1915 г. [1]. Применительно к кристаллизации клатратных гидратов этот вопрос также периодически обсуждается в гипотетическом виде, в том числе с привлечением термодинамических расчетов (преимущественно для газовых систем) [2–4]. Однако экспериментальные доказательства проявления клатратации в растворах при подходе к температуре фазового перехода со стороны высоких температур в настоящее время отсутствуют.

С привлечением процесса ионного обмена мы разработали методологию экспериментального обнаружения и исследования предполагаемого клатратообразования в водных растворах для ионных клатратообразователей, например галогенидных солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). В качестве мо-

дельной рассматривалась система  $\text{Bu}_4\text{NBr} - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$  – слабосшитый сульфополистирольный катионообменник.

Кристаллические клатратные гидраты ЧАО хорошо изучены, для них имеются полные фазовые диаграммы, известны составы (молярное соотношение гость/хозяин), устойчивость (температура плавления) и, что особенно важно, описано строение образующихся соединений включения с использованием рентгеноструктурного метода [5]. При этом установлено, что элементарное структурное звено клатратного полигидрата – галогенида тетрабутиламмония (ТБАГ) – представлено четырьмя сопряженными многогранниками из водородносвязанных молекул воды с включением в каждую полость многогранника по бутильному радикалу. Азот катиона этой соли располагается на месте молекулы воды, являющейся вершиной всех четырех сопряженных полиэдров, а галогенид-ион локализован в окружающей катион гидратной кристаллической структуре, встраиваясь в нее вместо одной из молекул полиэдрической воды и образуя Н-связи с соседними водными молекулами [6]. Аналогичная структура приведена на рис. 1. Образованная таким образом система придает элементарному струк-

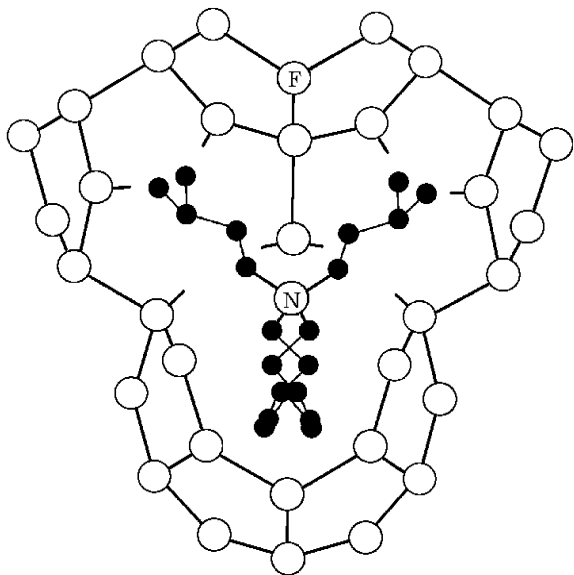


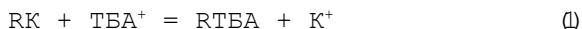
Рис. 1. Структура клатратного полигидрата фторида тетраизоамиламмония, изоструктурного использованному в работе клатрату ТБАВr [5] (белые шарики - атомы кислорода водной решетки хозяина, черные - атомы углерода гостя).

турному звену полигидрата электронейтральность, причем отрицательный заряд в решетке хозяина делокализован, поэтому ионный клатратный полигидрат по Джеффри записывается в виде  $[ТБА^+][Г \times nH_2O]^-$  [6]. Следовательно, если кристаллический клатратоподобный полигидрат образуется в водном растворе, то он должен быть не диссоциирован и присутствовать в виде нейтральной формы наряду с неклатратированными ионами  $ТБА^+$  и  $Br^-$ .

С другой стороны, неклатратированные соли ЧАО в водных растворах хорошо ионизированы и способны к обычному ионному обмену [7]. Кроме того, известно, что простой ионный обмен является чисто диффузионным процессом и его тепловой эффект не превышает 1 или 2 ккал/моль. Поэтому положение ионообменного равновесия практически не зависит от температуры, в особенности при обмене 1,1-зарядных ионов и при низкой степени шивки ионита. В таких системах, к которым относится и рассматриваемая нами в отсутствие клатратообразования, влиянием температуры на ионообменное равновесие не без основания пренебрегают [8]. Следовательно, если при изучении ионообменных равновесий с участием клатратообразующих ионов наблюдаются температурные эффекты, то они

могут быть отнесены к процессу клатрации соли в растворе.

Из изложенного следует, что возможное образование клатратных гидратов в растворе соли ЧАО при температурах, выше температуры ее кристаллизации, может быть обнаружено путем использования данных по ионообменным равновесиям. Сущность разработанного экспериментального метода с учетом сказанного выше заключается в следующем. Если в раствор соли ТБАВr при температуре, выше температуры кристаллизации клатратного гидрата, обнаруживаемой методом ДТА, ввести сильноионизированный ионит в ионной форме, например щелочного металла ( $K^+$ ), то будет происходить ионный обмен по реакции



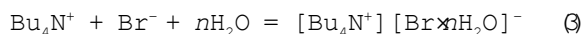
В состоянии равновесия ионы  $K^+$  и  $ТБА^+$  распределяются между ионитовой и водной фазами в соответствии с коэффициентом равновесия  $k$ :

$$k = S_{ТБА^+} L_{K^+} / (S_{K^+} L_{ТБА^+}) \quad (2)$$

где  $S$  и  $L$  - эквивалентные доли ионов в ионите ( $S_i = m_i / (m_i + m_j)$ ) и в растворе ( $L_i = C_i / (C_i + C_j)$ ) соответственно;  $m_i$  - концентрация  $i$ -го иона в ионите, ммоль/г матрицы;  $C_i$  - концентрация  $i$ -го иона в растворе, ммоль/мл;  $i$  - клатратообразующий ( $ТБА^+$ ),  $j$  - неклатратообразующий ( $K^+$ ) противоионы.

В итоге для разных соотношений ионов  $K^+$  и  $ТБА^+$  в равновесном растворе можно получить ряд результатов по составу ионитовой фазы, что графически отобразится в виде определенной изотермы ионного обмена. Если реализовать этот же ионообменный процесс при температуре, близкой к температуре кристаллизации клатратного полигидрата соли ЧАО, то при отсутствии образования в растворе клатратоподобных ассоциатов полигидрата построенная изотерма ионного обмена совпадет с изотермой, полученной при более высокой температуре.

Совершенно иначе должна вести себя ионообменная система в том случае, если ионообменный процесс осложнен образованием в растворе клатратоподобных полигидратов по уравнению



Вследствие своей электронейтральности такие полигидраты не участвуют в ионном обмене, но изменяют соотношение ионов в растворе за счет уменьшения количества ионизированной соли ЧАО, частично связываемой в нейтральное образование, и равновесие в соответствии с уравнением (2) сдвинется по реакции (1) влево. Другими словами, при одной и той же концентрации равновесного раствора, определяемой обычными аналитическими приемами, состав равновесной ионитовой фазы в 1-м и во 2-м случаях будет различен. Это проявится на ходе сравниваемых изотерм ионного обмена, что может быть использовано для расчета степени клатратообразования в изучаемой водной системе.

#### ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

1. Если клатратный полигидрат  $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$  образуется в растворе, то вследствие особенностей своей структуры он электронейтрален, не диссоциирован, и клатратированная часть бромид тетрабутиламмония в ионном обмене не участвует [6, 8].

2. Неклатратированная доля  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  в водном растворе полностью ионизирована и участвует в обычном катионном обмене.

3. Слабосшитый сульфополистирольный катионит имеет постоянную обменную емкость и ионный обмен с ионами раствора строго эквивалентен [8].

4. При отсутствии в растворе клатратообразования температура на ионообменное равновесие влияет незначительно и этим можно пренебречь, т.е. изотермы ионного обмена при разных температурах совпадают [8].

На рис. 2 в координатах  $S_{\text{TBA}^+} - L_{\text{TBA}^+}$  представлены гипотетические модельные кривые, которые представляют собой изотермы ионного обмена в отсутствие клатратообразования и при предполагаемой клатратации соли ТБАВг в области температур до температуры фазового перехода, фиксируемого методом ДТА. Тогда при одном и том же составе раствора, например  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{B}^\phi}$ , но при разных температурах проявляются два различных состава ионита, соответствующих темпера-

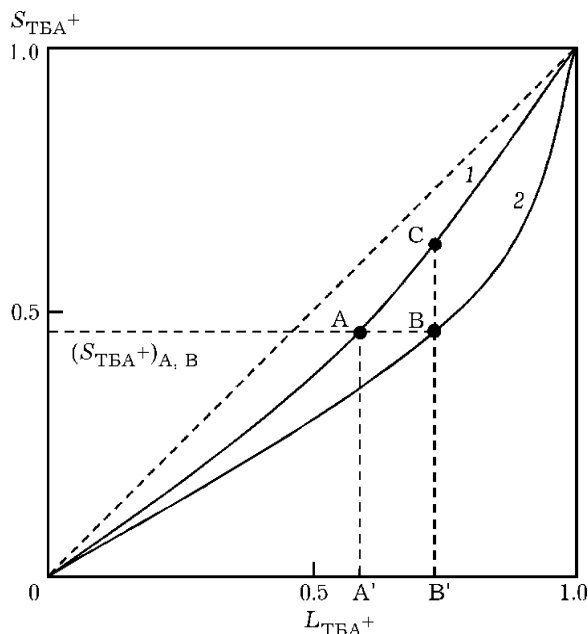


Рис. 2. Гипотетические изотермы ионного обмена в отсутствие клатратообразования в растворе (1) и при образовании в растворе клатратоподобных гидратов (2). Диагональная штриховая линия соответствует ходу изотермы для ионита, не обладающего селективностью к обмениваемым ионам.

турным условиям ионообменного равновесия при отсутствии клатратообразования в растворе (точка С на кривой 1) и при наличии клатратообразования (точка В на кривой 2).

Если через точку В, соответствующую составу равновесного раствора в условиях клатратообразования  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{B}^\phi}$ , провести линию, параллельную оси абсцисс, то она пересечет кривую 1 в точке А, соответствующей тому же составу ионита, что и в точке В, равному  $(S_{\text{TBA}^+})_{\text{A,B}}$ . Состав ионита в точке А, отвечающей условиям ионообменного равновесия без клатратообразования, соответствует составу раствора  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{A}^\phi}$ . Отметим, что составы  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{A}^\phi}$  и  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{B}^\phi}$  найденные экспериментально, всегда соответствуют только брутто-концентрации клатратообразующего противоиона.

Изложенное можно выразить в виде следующих уравнений:

$$\begin{aligned} (S_{\text{TBA}^+})_{\text{A,B}} &= (m_{\text{TBA}^+})_{\text{A}} / (m_{\text{TBA}^+} + m_{\text{K}^+})_{\text{A}} \\ &= (m_{\text{TBA}^+})_{\text{B}} / (m_{\text{TBA}^+} + m_{\text{K}^+})_{\text{B}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$(L_{\text{TBA}^+})_{\text{A}^\phi} = (C_{\text{TBA}^+})_{\text{A}^\phi} / (C_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{A}^\phi} \quad (5)$$

$$(L_{\text{TBA}^+})_{\text{B}^\phi} = (C_{\text{TBA}^+})_{\text{B}^\phi} / (C_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{B}^\phi} \quad (6)$$

где  $m$  и  $C$  – концентрации ионов в ионите и в растворе соответственно. Индексы при  $S$ ,  $L$ ,  $m$  и  $C$  относятся к типу иона и составу раствора, соответствующему положению индекса на рис. 2.

В условиях клатратообразования

$$(C_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} = (C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C^*_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} \quad (7)$$

где  $(C_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}$  – аналитическая концентрация ТБАВг в растворе Вϕ ( $C^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}$  – ионизированная, а  $(C^*_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}$  – клатратированная составляющие общей аналитической концентрации ТБАВг в растворе Вϕ. Тогда уравнение (6) можно записать в виде

$$\frac{(L^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}}{(C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C^*_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{B}\phi}} = \frac{(C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C^*_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}}{(C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{B}\phi}} \quad (8)$$

$$(L^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} = (C^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} / (C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{B}\phi} \quad (9)$$

где  $(L^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}$  – эквивалентная доля ТБА<sup>+</sup> в растворе состава Вϕ рассчитываемая с учетом только участвующих в ионообменном процессе ионизированных частиц.

Изложенное выше наглядно иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 3.

Условию равенства

$$(S_{\text{TBA}^+})_{\text{A}} = (S_{\text{TBA}^+})_{\text{B}} \quad (10)$$

должно соответствовать и одинаковое соотношение эквивалентных долей ионов, участвующих в ионном обмене как в растворе Аϕ, так и в растворе Вϕ т.е.

$$\begin{aligned} (L_{\text{TBA}^+})_{\text{A}\phi} &= (L^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} = (C_{\text{TBA}^+})_{\text{A}\phi} / (C_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{A}\phi} \\ &= (C^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} / (C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C_{\text{K}^+})_{\text{B}\phi} \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда величины  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{A}\phi}$  и  $(C_{\text{K}^+})_{\text{B}\phi}$  можно найти по составам растворов Аϕи Вϕна рис. 2, а по уравнению (11) рассчитать величину  $(C^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}$ . Наконец, учитывая ионную силу раствора ( $I$ )

$$I = (C_{\text{TBA}^+})_{\text{A}\phi} + (C_{\text{K}^+})_{\text{A}\phi} \quad (12)$$

а также справедливость (только в численном выражении) равенства

$$(C^{\circ}_{\text{TBA}^+} + C^*_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi} + (C_{\text{K}^+})_{\text{B}\phi} = I \quad (13)$$

можно определить концентрацию клатратированной части ТБАВг в растворе Вϕ, т.е. рассчитать искомое значение  $(C^{\circ}_{\text{TBA}^+})_{\text{B}\phi}$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использован бромид калия квалификации х.ч. Бромид тетрабутиламмония (ч.д.а.) был дважды перекристаллизован из

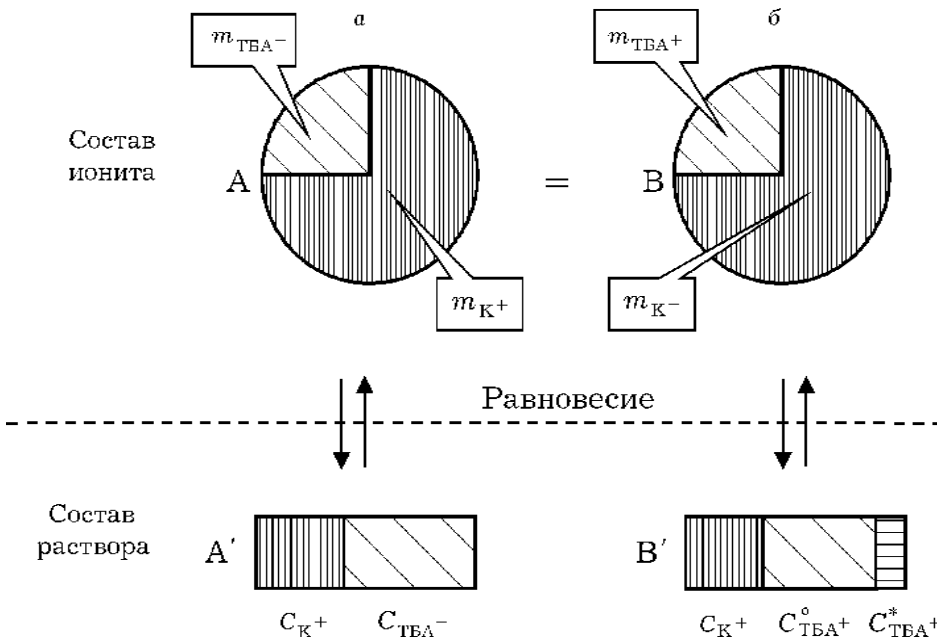


Рис. 3. Схематичное изображение составов ионита и растворов для ионообменных равновесий в отсутствие клатратообразования в растворе (а) и при наличии клатратообразования (б) (сечение изотерм ионного обмена по изоконцентрациям состава ионита).

этилацетата. Ионообменные процессы проводились с использованием сульфополистирольного катионита Dowex-50W'2, имеющего полную динамическую обменную емкость 5.20 ммоль/г сухого Н-ионита и набухаемость 78 %. Ионит предварительно был кондиционирован путем циклической кислотнo-щелочной обработки 0.5 М растворами NaOH и HCl и промыт этанолом для удаления низкомолекулярных примесей. К- и ТБА-ионные формы получены путем нейтрализации Н-ионита избыточными (от стехиометрии) растворами соответствующих гидроксидов. Переход слабосшитого катионита в ТБА-форму происходит количественно, т.е. стерический эффект для ТБА-иона в слабосшитом ионите не проявляется. Не наблюдается также образование клатратного полигидрата с ионитом в ионной форме тетрабутиламмония [9]. В рабочем концентрационном диапазоне растворов, использованных в работе, температура фазового перехода (выделения кристаллической фазы полигидратов), по данным ДТА, составляла около - 1 °С.

Для построения изотерм  $L_{\text{ТБА}^+} - S_{\text{ТБА}^+}$  использовались исходные растворы с ионной силой 0.12 и при задаваемых соотношениях ТБАВr : КВr. Объемы исходных растворов составляли в различных сериях от 10 до 50 мл, объем добавляемого катионита Dowex-50W'2 - 1-5 мл. Последнее определялось тем, чтобы получаемые значения равновесных составов ионита и раствора равномерно распределялись вдоль изотермы ионного обмена. Эта же цель достигалась иногда путем избирательно-го варьирования количества вводимого в исходный водный раствор катионита в калиевой или тетрабутиламмониевой ионной форме. Равновесие в исследуемых системах достигалось за несколько десятков минут, однако в описываемых экспериментах выдерживание системы при заданной температуре и перемешивании производилось с избыточным временем контактирования и составляло не менее 5 ч. Специальные опыты показали, что при подходе к достижению равновесия с разных сторон, т.е. независимо от используемой исходной ионной формы ионита, равновесные составы раствора и ионообменника соответствовали положению на одной изотерме об-

мена, что подтверждало достижение равновесия во всех экспериментах.

Анализ проб равновесного раствора на содержание в них ионов ТБА<sup>+</sup> и Вr<sup>-</sup> первоначально проводили двумя путями. По первой методике после отделения твердой фазы от раствора и быстрого промывания зерен ионита на воронке Бюхнера дистиллированной водой той же температуры ионит количественно переносили в колонку и десорбировали ТБА<sup>+</sup> с помощью 0.2 М раствора КВr. Концентрацию ТБА<sup>+</sup> в растворах определяли с использованием ионоселективного электрода путем потенциометрического титрования раствором тетрафенилбората натрия концентрации  $5 \times 10^{-3}$  М, а бромиды - титрованием раствором AgNO<sub>3</sub> той же концентрации с хроматом калия в качестве индикатора. Полную емкость всего объема исходного ионита, используемого в данном опыте, получали после перевода его в Н-форму с последующей нейтрализацией ее 0.1М раствором NaOH и анализом остаточной непрореагировавшей щелочи.

По другой методике раствор анализировали только на содержание иона ТБА<sup>+</sup> и определяли конечное содержание ТБА<sup>+</sup> и емкость всего объема ионита (после десорбции ионов), использованного в данном опыте, с последующими балансовыми расчетами содержания ионов в растворе и в ионите. Такая методика предполагает соблюдение эквивалентности обмена, постоянство валового состава катионов К<sup>+</sup> и ТБА<sup>+</sup> в растворе и сохранение одной и той же обменной емкости всего объема ионита в данном опыте по сумме катионов.

Обе методики дали совпадающие результаты, поэтому основная часть экспериментов проведена с использованием 2-й методики, поскольку она позволяла, не прерывая эксперимента, изучать равновесия при нескольких температурах, анализируя только равновесные растворы, а анализ ионита проводить в конце экспериментов. После составления материального баланса по ионам и в равновесном растворе, и в ионите получали все необходимые данные для построения изотермы. Таким путем изучены ионообменные равновесия при температурах в интервале 0-90 °С; точность термостатирования систем составляла  $\pm 0.05$  °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены экспериментальные изотермы ионного обмена, полученные при различных температурах. Изотермы обмена при 60–90 °C представлены одной кривой, тогда как изотермы при 0, 25 и 50 °C имеют совершенно отличный ход, причем при 0 и 25 °C наблюдается обращение избирательности ионита по отношению к иону  $\text{TBA}^+$ , которое происходит при  $L_{\text{TBA}^+} \approx 0.5$  и  $L_{\text{TBA}^+} \approx 0.63$  соответственно. Ход изотермы обмена, полученной при 50 °C, показывает, что при  $L_{\text{TBA}^+} > 0.85$  происходит потеря избирательности ионита по отношению к ионам  $\text{TBA}^+$ , поскольку изотерма на этом отрезке совпадает со штриховой диагональю. Вне отмеченных выше областей концентрации растворов катионит предпочтительно поглощает ионы тетрабутиламмония, причем более четко это наблюдается с ростом температуры.

Таким образом, при температурах 60–90 °C селективность ионита остается постоянной (изотермы совпадают), а при температурах ниже 60 °C на ионообменное равновесие, судя по виду изотерм и их положению на диаграмме, начинает существенно влиять температура. Это может быть прямо связано с образованием нейтральных, клатратированных

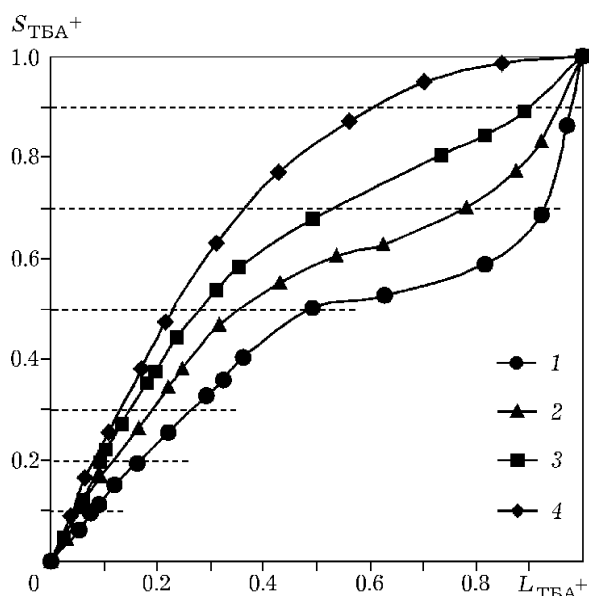


Рис. 4. Экспериментальные изотермы обмена для ионообменной системы  $\text{TBA}^+ - \text{KBr}$  - катионит Dowex-50W<sup>2</sup>, полученные при различных температурах, °C: 0 (1), 25 (2), 50 (3), 60–90 (4). Ионная сила смешанных растворов равна 0.12.

в растворе частиц  $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{Br}\text{H}_2\text{O}]^-$  и соответственно с уменьшением содержания в равновесных растворах ионов  $\text{TBA}^+$  при сохранении значительно большей валовой концентрации  $\text{TBA}^+$ .

Если рассматривать достигаемое ионообменное равновесие и, следовательно, ход изотерм на диаграмме с этих позиций, то можно принять, что при температуре 60 °C и выше весь присутствующий в растворе  $\text{TBA}^+$  находится в ионизированном состоянии. Следовательно, представленная на рис. 4 изотерма ионного обмена при 60 °C и совпадающие с ней изотермы для более высоких температур (для данного экспериментального случая это в принципе могут быть изотермы и в не исследованном интервале температур 50–60 °C, которые совпадут с изотермой для 60 °C, если  $\text{TBA}^+$  в этих растворах полностью ионизирован) могут служить исходной линией отсчета для нахождения величины  $(L_{\text{TBA}^+})_{\text{A}\ddagger}$  и вычисления степени клатрации  $\text{TBA}^+$  по разработанной нами методологии.

Результаты таких расчетов для изученной ионообменной системы приведены в табл. 1, причем степень клатрации  $\text{TBA}^+$  в растворах рассчитана для одинаковых по составу ионита сечений  $(S_{\text{TBA}^+})_{\text{A},\text{B}}$  в интервале от 0.1 до 0.9. Видно, что образование клатратоподобных полигидратов происходит практически во всех исследованных растворах при температурах ниже 60 °C, причем степень клатрации увеличивается с ростом эквивалентной доли клатратообразующего компонента в растворе и уменьшением температуры. Эти два параметра оказывают взаимное и противоположно направленное влияние на относительную величину  $C_{\text{TBA}^+}^*$ . Так, при  $(S_{\text{TBA}^+})_{\text{A},\text{B}} = 0.1$  связывание соли четвертичного аммониевого основания в нейтральный клатратный комплекс при температурах 50 и 25 °C не происходит, но наблюдается при температуре 0 °C, близкой к температуре кристаллизации (плавления) клатратного полигидрата. При увеличении доли  $\text{TBA}^+$ -иона в сульфополистирольном катионите до 0.2 клатрация происходит при 25 и 0 °C, но не наблюдается при 50 °C. Кроме того, допустимо сделать общий вывод о том, что в исследованных условиях при  $L_{\text{TBA}^+}$ , близкой к единице, и при температуре в области температуры кристаллизации

ТАБЛИЦА 1

Основные параметры расчета клатратообразования в растворе для ионообменной системы TBABr – KBr – катионит Dowex-50W<sup>2</sup>

$(S_{\text{TBABr}^+})_{\text{A,B}}$	$(L_{\text{TBABr}^+})_{\text{Ac}}$	$(L_{\text{TBABr}^+})_{\text{Bc}}$	$(C_{\text{K}^+})_{\text{Bc}}$	$(C^{\circ}_{\text{TBABr}^+})_{\text{Bc}}$	$(C^*_{\text{TBABr}^+})_{\text{Bc}}$	$(C^*_{\text{TBABr}^+})_{\text{Bc}} / (C^{\circ}_{\text{TBABr}^+} + C^*_{\text{TBABr}^+})_{\text{Bc}}$
<i>Температура 50 °C</i>						
0.1	0.040	0.040	0.115	0.005	Нет	–
0.2	0.090	0.090	0.109	0.011	»	–
0.3	0.126	0.140	0.103	0.015	0.002	0.12±0.01
0.5	0.230	0.274	0.087	0.026	0.007	0.21±0.01
0.7	0.365	0.543	0.055	0.031	0.034	0.52±0.04
0.9	0.610	0.890	0.013	0.021	0.086	0.80±0.06
<i>Температура 25 °C</i>						
0.1	0.040	0.040	0.115	0.005	Нет	–
0.2	0.090	0.112	0.107	0.011	0.002	0.14±0.01
0.3	0.126	0.185	0.098	0.014	0.008	0.36±0.03
0.5	0.230	0.356	0.077	0.023	0.020	0.47±0.03
0.7	0.365	0.781	0.026	0.015	0.079	0.84±0.06
0.9	0.610	0.952	0.006	0.009	0.105	0.92±0.06
<i>Температура 0 °C</i>						
0.1	0.040	0.078	0.111	0.005	0.004	0.44±0.03
0.2	0.090	0.167	0.100	0.010	0.010	0.50±0.04
0.3	0.126	0.264	0.088	0.013	0.019	0.59±0.04
0.5	0.230	0.503	0.060	0.018	0.042	0.70±0.05
0.7	0.365	0.928	0.009	0.005	0.106	0.95±0.07
0.9	0.610	0.980	0.002	0.004	0.114	0.97±0.07

(плавления) клатрата практически все молекулы клатратообразующего компонента находятся в клатратированном состоянии.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые обнаруженное экспериментально образование в водных растворах клатратоподобных нейтральных частиц, существующих даже при температуре до 60 °C, влечет за собой очевидные многочисленные следствия. Так, появляется возможность расчета константы диссоциации клатратного комплекса в растворе для реакции (3), изучения зависимости клатратообразования в растворах от различных параметров клатратных систем, а также влияния явления клатрации в растворах на процесс кристаллообразования полигидратов, в том числе для родственных ионным клатратоподобным гидратам по своей кристаллической структуре гидратов газов.

Будут облегчены и скорректированы также различные теоретические работы по уточнению природы и образования клатратов, в том числе с использованием термодинамики и кинетики, для углубления научных представлений в данной области супрамолекулярной химии. В дальнейшем потребуются дополнительные подтверждения обнаруженного явления с использованием других методик и физических методов.

Автор выражает благодарность своим коллегам В. В. Лисице и Г. В. Виллевалд за участие в экспериментальной части работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. С. Федоров, Процесс кристаллизации, *Природа*, 1915, с. 1472–1480 (цит. по А. Н. Киргинцев, Л. И. Исаенко, В. А. Исаенко, Распределение примеси при направленной кристаллизации, Наука, Новосибирск, 1977, с. 129).
- 2 В. А. Истомин, В. С. Якушев, В кн.: Газовые гидраты в природных условиях, Недра, Москва, 1992, с. 113–121.

- 3 Р. М. Мусаев, В сб.: Борьба с технологическими осложнениями и совершенствование процессов подготовки и переработки газа, Баку, 1985, с. 76-90.
- 4 J. Lipkowski, Clathration and Solvation of Molecules, Crystallography of Supramolecular Compounds: Intern. School of Crystallogr., 22nd Course, Erice, 1995, pp. 45-48.
- 5 R. K. McMullan, M. Bonamico, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 3295.
- 6 G. A. Jeffrey, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier, Oxford etc., 1996, Vol. 6, pp. 757-788.
- 7 H. P. Gregor, J.I. Bregman, *J. Coll. Sci.*, 6, 4 (1951) 245-270, 323-342.
- 8 Ф. Гельферих, Иониты, Изд-во иностр. лит., Москва, 1962, с. 169.
- 9 V. L. Bogatyryov, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 16, 1 (1998) 223.