

УДК 548.562:541.123.22

Ю.А. ДЯДИН, Э.Г. ЛАРИОНОВ, Е.Я. АЛАДКО, А.Ю. МАНАКОВ, Ф.В. ЖУРКО, Т.В. МИКИНА,
В.Ю. КОМАРОВ, Е.В. ГРАЧЕВ**КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ ВОДА — БЛАГОРОДНЫЙ ГАЗ
(ВОДОРОД) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Изучены фазовые равновесия в системах гелий — вода, неон — вода и водород — вода при давлениях до 15 кбар. Проводится сравнение с ранее изученными водными системами с аргоном, криптоном и ксеноном. Сделан вывод, что во всех системах образуются классические полиэдрические клатратные гидраты, стабильность которых убывает от ксенона к неону. С другой стороны, во всех системах, за исключением ксеноновой, образуются гидраты на базе кристаллического каркаса льда II, причем для их образования требуется тем большее давление, чем больше размер молекулы гостя. Молекула ксенона, по-видимому, уже слишком велика, чтобы внедряться в полости каркаса льда II, и гидрат ксенона КС-I остается устойчивым по крайней мере до 15 кбар.

ВВЕДЕНИЕ

Способность образовывать клатратные гидраты в том случае, если гость является гидрофобным веществом, определяется фактически только размером и формой молекулы гостя. Очевидно, что влияние размера молекулы на гидратообразование нагляднее всего можно было ожидать в системах с простейшими гостями — благородными газами. Однако и в этом простейшем случае картина гидратообразования достаточно сложная и разнообразная. Ксенон при $P \leq 15$ кбар образует только один гидрат [1, 2] с кубической структурой I (КС-I) [3], криптон [4] и аргон [5] в этом диапазоне давлений образуют, по меньшей мере, по три гидрата, причем и в том, и в другом случае (в отличие от гидрата ксенона) гидраты низкого давления имеют кубическую структуру II (КС-II) [6]. Легкие благородные газы — неон и гелий — растворяются во льдах Ih и II [7 — 9]. Из известных к настоящему времени данных не только благородные, но и все гидрофобные газы можно разделить на две неравноценные группы с точки зрения их способности образовывать клатратные гидраты. К одной из них относятся только три вещества — водород, гелий и неон, линейные размеры молекул которых не превышают $3,5 \text{ \AA}$. Столь малый размер молекул позволяет им внедряться в небольшие полости льдов Ih, Ic и II (у других модификаций льда нет полостей, в которых могли бы разместиться даже такие малые молекулы), образуя твердые растворы или клатратные гидраты на базе каркасов этих льдов [7 — 9]. Для этих веществ классические (т.е. обладающие полиэдрическим каркасом, построенным из молекул воды) клатратные гидраты неизвестны и общепринятое объяснение этому таково, что размер молекул-гостей слишком мал, чтобы стабилизировать полости в этих каркасах. К другой группе относятся вещества, молекулы которых имеют размер в пределах $3,8 — 9,2 \text{ \AA}$. Эти вещества не способны растворяться во льдах, так как их молекулы

слишком велики для размещения в полостях льдов Ih , Ic и II , но они (в индивидуальном виде или в определенных смесях) образуют с водой клатратные гидраты классических структур (полиэдрические клатратные гидраты)*. Наиболее типичны кубические КС-I и КС-II и гексагональная структура III (структура H) [10, 11].

Исследование фазовых диаграмм систем (Ar, Kr, Xe) — H_2O при давлениях до 15 кбар показало [1, 2, 4, 5], что эти газы образуют классические клатратные гидраты, устойчивые в довольно широком интервале температур и давлений. Интересная особенность систем с аргоном и криптоном в том, что при давлениях выше 9,6 и 13,4 кбар соответственно были обнаружены новые достаточно плотные (судя по быстрому росту температуры разложения с увеличением давления) гидратные фазы, которые не могли получить объяснение в рамках классических полиэдрических клатратных структур при условии включения одной молекулы гостя в одну полость гидратного каркаса. В данном сообщении приводятся результаты по исследованию фазовых равновесий в системах неон — вода, гелий — вода и водород — вода и делается попытка обобщения картины гидратообразования в системах вода — благородный газ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследования проводили методом дифференциально-термического анализа при избытке газа (мольное отношение газ:вода примерно 6:1, тогда как соотношение компонентов в классических клатратах и структуре льда II при полной занятости полостей одной молекулой гостя обратное) в специально разработанной ячейке для исследования гидратообразования с газообразным гостем при высоких гидростатических давлениях [1]. Температура разложения гидрата измерялась калиброванной по стандартным реперным веществам хромель-алюмелевой термопарой (показания этой термопары практически не зависят от давления) с погрешностью $\pm 0,3$ °C. Давление измеряли манометром Бурдона (до 2,5 кбар) и манганиновым манометром (до 15 кбар), калиброванным по плавлению ртути. Ошибка в измерении давления была не более 1%. Подробнее методика описана в [1, 2, 4]. Используемые газы содержали не менее 99,95% основного вещества и дополнительно не очищались.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные результаты представлены на рис. 1—3. В системе вода — водород (см. рис. 1) первоначальный участок кривой (αig) соответствует разложению твердых растворов его во льду Ih [7]. В нашей работе это выражается в незначительном повышении температуры разложения твердого раствора по сравнению с кривой плавления льда. Конечный участок кривой ($I\beta g$), как было показано в работе [12], соответствует разложению твердого раствора водорода во льду II (при высоких давлениях, когда все полости заполнены молекулами гостя,

* Целесообразно выделить группу классических (полиэдрических) гидратов, перечисленных выше, так как для гидратов этих структур при условии занятости всех полостей одним гостем коэффициенты упаковки k [1, 2] близки (например, для гидрата КС-I ксенона $k = 0,584$, для гипотетических гидратов ксенона других структур находятся в интервале 0,55 — 0,58, что существенно ниже, чем при плотнейшей упаковке — 0,74) и, следовательно, реакция их на воздействие давления должна быть похожей.

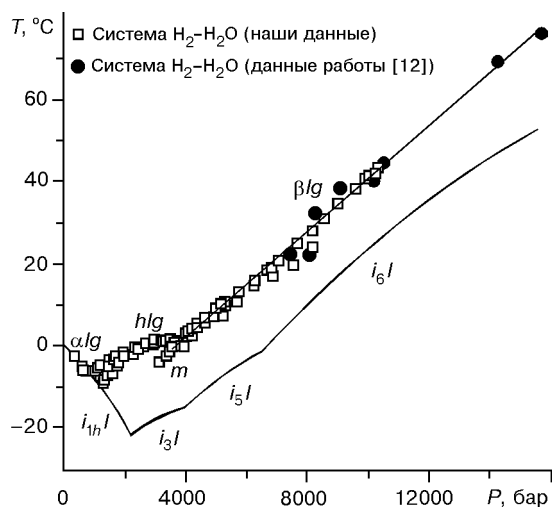


Рис. 1. Кривые разложения гидратов, образующихся в системе водород — вода. Для сравнения даны линии плавления льдов ($i_n l$): α — твердые растворы газов во льду Ih; β — гидраты газов на основе кристаллического каркаса льда II; h — классические (полиэдрические) клатратные гидраты; l — жидкая фаза; g — флюидная фаза; m — метастабильное продолжение соответствующей линии

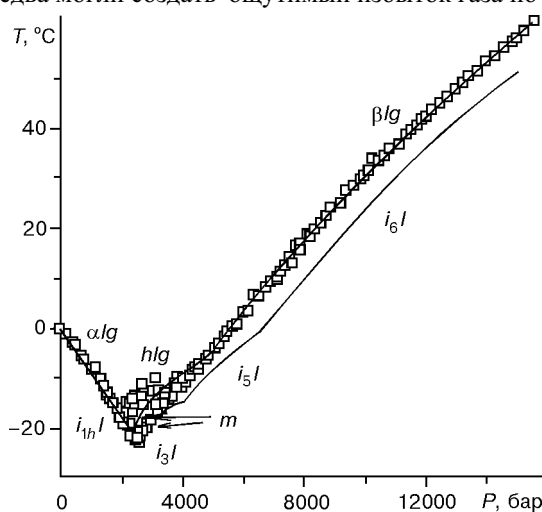
можно говорить о гидрате $H_2 \cdot 6H_2O$ с каркасом льда II). Из рис.1 видно, что наши данные неплохо согласуются с данными [12]. Нужно заметить, что как на начальной, так и на конечной ветви приводимой P, T -зависимости равновесие достигается быстро (около 20 мин) и воспроизводимость результатов хорошая.

Наиболее сложная, но и наиболее интересная картина наблюдается в рассматриваемой системе в интервале давлений от 1 до 3,6 кбар (кривая hlg). Равновесие устанавливалось крайне медленно (несколько часов), и воспроизводимость результатов достигалась только при большом избытке газа, т.е. при создании благоприятных кинетических условий. Мы относим эту ветвь кривой к разложению гидрата(ов) водорода одной из классических структур. Медленное установление равновесия и связанная с этим плохая воспроизводимость результатов могут быть обусловлены тем, что, как показали недавние работы Кухса с соавторами [13], в одной большой T - или H -полости может размещаться по две молекулы азота, а в работе [14] на основании полуколичественных данных делается вывод, что и в малой додекаэдрической полости может располагаться более одной молекулы водорода. Этими причинами мы можем объяснить несоответствие приведенных экспериментальных данных в этом интервале давлений с данными наших ранних работ [15, 16]. Поскольку в тех экспериментах мы едва могли создать ощутимый избыток газа по отношению к ожидаемому составу $\sim 1:6$ (водород : вода), то при составе гидрата $\sim 1:3$, по-видимому, не хватало водорода для достижения моновариантного равновесия hlg .

Система неон — вода (см. рис. 2) аналогична описанной системе с водородом. Также легко устанавливаются моновариантные равновесия αlg и βg , но равнове-

Рис. 2. Кривые разложения гидратов, образующихся в системе неон — вода (для сравнения даны линии плавления льдов ($i_n l$)).

Обозначения см. на рис. 1



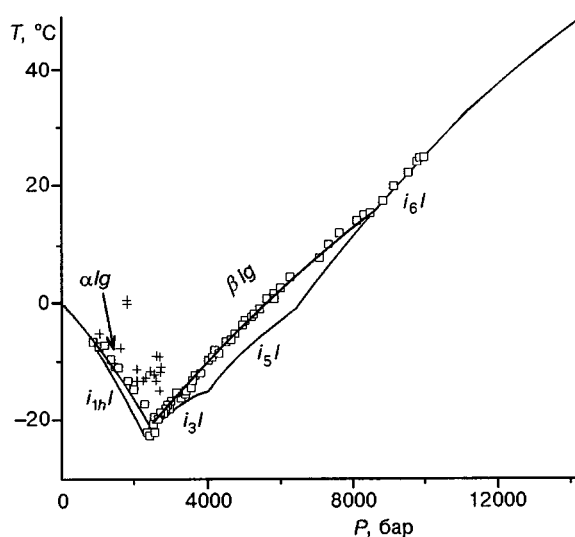


Рис. 3. Кривые разложения гидратов, образующихся в системе гелий — вода. Крестиками обозначены точки, по всей вероятности, относящиеся к разложению классического клатратного гидрата с гелием (равновесие lhg). Для сравнения даны линии плавления льдов ($i_n l$). Обозначения см. на рис. 1

сие lhg достигается медленно и при большом избытке газа. Нужно заметить, что по этой причине сначала всегда легко удавалось реализовывать равновесия αlg и $l\beta g$ в области давлений, где устойчив гидрат h , и лишь при многократном повторении цикла разложение — образование гидрата и длительной выдержке при температуре ниже линии $l\beta g$ реализовывалась ветвь lhg .

В системе с гелием (см. рис. 3) относительно просто удалось реализовать ветви αlg и $l\beta g$. Кривая разложения твердых растворов гелия во льду lh (αlg) так же, как и в системах с водородом и неоном, расположена несколько выше, чем кривая плавления льда lh , но в этой системе проявляется более отчетливо (при 2 кбар температура разложения твердого раствора гелия во льду lh примерно на 4° выше температуры плавления льда). В области давлений от 0,6 до 4 кбар мы наблюдали крайне расплывчатые эндотермические эффекты (что характерно для фаз, изменяющих свой состав при фазовых переходах) при температурах значительно выше тех, которые определены линиями указанных выше моновариантных равновесий (например, -9° при 2,5 кбар). В настоящее время нет возможности более или менее количественно охарактеризовать равновесную картину в этом интервале давлений, но можно с достаточной уверенностью полагать, что в системе с гелием также имеется поле (поля) кристаллизации классического гидрата(ов), аналогичное, полученному в системах с водородом и неоном. В пользу такого предположения говорят и данные с существенно более высокими температурами разложения, чем плавление льда при соответствующих давлениях, полученные нами ранее [15], хотя истолкованы они были иначе. В отличие от указанных выше систем с водородом и неоном ветвь $l\beta g$ пересекается с линией плавления льда VI при давлении 8,5 кбар, и на этом основании можно сделать вывод, что гидрат гелия на базе каркаса льда II наименее устойчив.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 представлены кривые разложения гидратных фаз (кривые lh_g , обозначены сплошными линиями) в системах (Ar, Kr, Xe) — H_2O вместе с рассматриваемыми в этой работе системами (кроме системы с гелием). Отчетливо видно, что в системах с тяжелыми благородными газами кривые разложения клатратных гидратов классических структур (ветви lh_g) имеют куполообразную форму, и их величина закономерно уменьшается от гидрата ксенона к гидрату аргона, т.е. по мере уменьшения радиуса молекулы гостя. Вполне удовлетворительно в эту закономерность укладываются системы с водородом и неонам. На этом основании мы делаем вывод, что эти гидраты относятся к одной из классических структур.

Кроме рассмотренной группы куполообразных кривых во всех системах (за исключением системы с ксеноном) имеется другая группа кривых разложения, круто поднимающихся с ростом давления. Как мы уже упоминали, рентгеноструктурные исследования соединений, образующихся в системе вода — водород, показали, что эта ветвь относится к разложению гидратной фазы на базе каркаса льда II. Аналогичный ход кривых разложения в упомянутых системах позволяет нам с достаточной обоснованностью полагать, что при давлениях выше 3,7 кбар в системе с неонам, 9,6 кбар в системе с аргоном и 13,4 кбар в системе с криптоном образуются гидраты на базе структуры льда II. Для размещения молекул аргона и криптона в канальных полостях льда II требуется уже небольшое растяжение водородных связей, но это вполне реально. Вспомним, что при образовании самоклатратного льда VII (этот лед образуется при взаимном проникновении двух каркасов льда Ic при давлениях выше 20 кбар) водородная связь удлиняется с 2,76 до 2,96 Å [17].

В работе [13] показано, что молекулы азота могут размещаться по две в больших полостях кубических структур I и II. Действительно, размеры полостей таковы, что позволяют включать по несколько из рассматриваемых молекул гостя (рис. 5). Так, в H-полости, если исходить только из геометрических размеров, может расположиться 3 молекулы азота, 4 молекулы водорода или неона и не менее 6 молекул гелия. Авторы работы

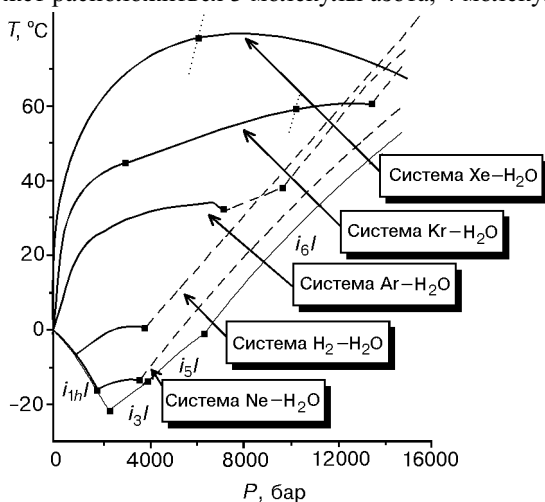


Рис. 4. Линии разложения гидратов, образующихся в системах (Xe, Kr, Ar, H₂, Ne) — вода.

Сплошные линии соответствуют разложению полиэдрических клатратных гидратов, образующихся в этих системах — равновесия lh_g (первая часть линии разложения в системах с водородом и неонам соответствует разложению твердых растворов этих газов во льду lh), штриховые линии соответствуют линиям разложения гидратов соответствующих газов на базе кристаллического каркаса льда II. Пунктиром обозначены линии плавления соответствующих газов. Для сравнения даны линии плавления льдов ($i_n l$)

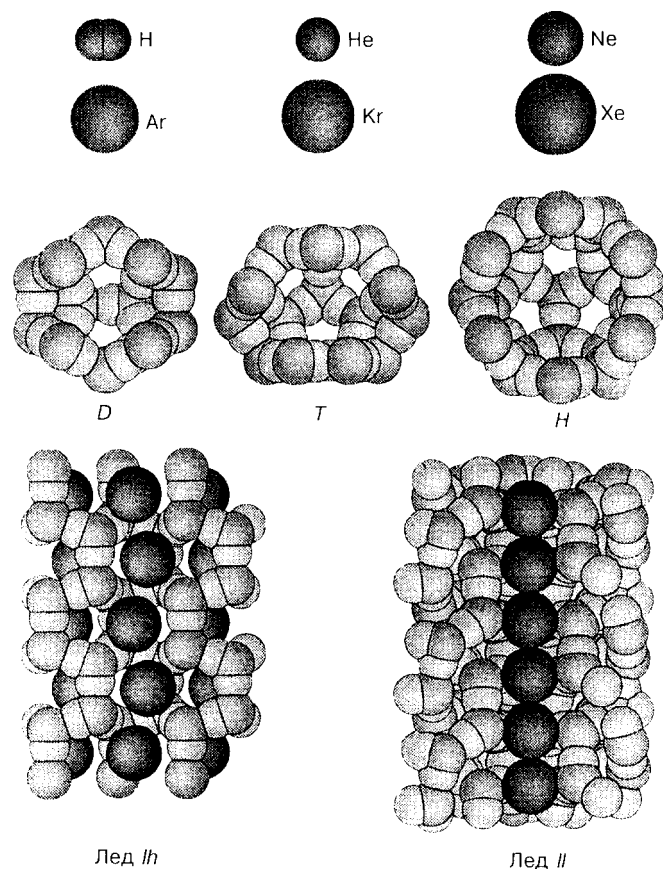


Рис. 5. Сравнительный размер различных молекул гостя, полостей, присутствующих в типичных гидратных структурах (КС-I и КС-II) и каналов во льду Ih и II. Каналы в кристаллических каркасах льдов заполнены молекулами неона

[13] экспериментально наблюдали наличие двух молекул азота в *T*-полости КС-I и *H*-полости КС-II при давлениях, не превышающих 300 бар. При используемых нами давлениях степень заполнения полостей несомненно выше. С размещением более одной молекулы гостя в полости и медленной диффузией молекул неона и водорода в уже образовавшемся твердом соединении может быть связано достаточно медленное достижение равновесия в области образования классических гидратов.

Таким образом, в водных системах с неонам, водородом, аргоном, криптоном и ксеноном образуются классические клатратные гидраты, стабильность которых убывает от ксенона к неону. По всей вероятности, и в системе с гелием образуется гидрат указанной структуры, но не исключено, что стабильность его может быть даже выше стабильности неонowego гидрата благодаря большему числу молекул гелия, которые могут разместиться в полостях полиэдрического водного каркаса.

Во всех рассмотренных системах, за исключением ксеноновой, образуются гидраты на базе льда II, причем для их образования требуется тем большее давление, чем больше размер молекулы гостя. Молекула ксенона, по-видимому, уже слишком велика, чтобы внедряться в полости каркаса льда II, и гидрат КС-I остается устойчивым по крайней мере до 15 кбар.

Авторы благодарят профессора Джона Рипмеестера за полезное обсуждение работы, выражают благодарность А.В. Мищенко за помощь в работе. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33521а) и Президиума СО РАН (Интеграционный проект 97-18 "Газовые гидраты Сибири", а также гранта для молодых ученых СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mikina T.V. et al. // J. Incl. Phenom. – 1997. – **28**. – P. 271 – 285.
2. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mikina T.V. et al. // Mendeleev Comm. – 1996. – С. 44 – 46.
3. Stackelberg M. von, Muller H.R. // Z. Elektrochem. – 1954. – **58**, N 1. – P. 25 – 39.
4. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mikina T.V., Starostina L.I. // Mendeleev Commun. – 1997. – P. 74 – 76.
5. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mirinski D.S. et al. // Ibid. – 1997. – P. 32 – 34
6. Davidson D.W., Garg S.K., Gough S.R. et al. // J. Incl. Phenom. – 1984. – **2**, N 1–2. – P. 231 – 238.
7. Намиот А.Ю., Бухгалтер Е.Б. // Журн. структур. химии. – 1965. – **6**. – P. 911 – 912.
8. Arnold G.P., Wenzel R.G., Rabideau S.W. et al. // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 589 – 595.
9. Londono D., Kuhs W.F., Finney J.L. // Nature. – 1988. – **332**, N 6160. – P. 141 – 142.
10. Jeffrey G.A., McMillan R.K. // Progr. Inorg. Chem. – 1967. – **8**. – P. 43 – 115.
11. Ripmeester J.A., Tse J.S., Ratcliffe C.I., Powell B.M. // Nature. – 1987. – **325**, N 6100. – P. 135 – 136.
12. Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao Ho-kwang // Phys. Rev. Lett. – 1993. – **71**. – P. 3150 – 3153.
13. Kuhs W.F., Chazallon B., Radaelli P., Pauer F. // J. Incl. Phenom. – 1997. – **29**, N 1. – P. 65 – 77.
14. Udachin K. A., Lipkowski J., Tkacz M. // Supramolecular Chem. – 1994. – **3**. – P. 181 – 183.
15. Dyadin Yu.A., Aladko E.Ya., Udachin K.A., Tkacz M. // Polish J. Chem. – 1994. – **68**. – P. 343 – 348.
16. Dyadin Yu.A., Aladko E.Ya. // J. Inclus. Phenom. – 1995. – **20**. – P. 115 – 121.
17. Поллинг Л. Общая химия (перевод третьего издания). – М.: Мир, 1974.

Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
E-mail: clat@che.nsk.su

Статья поступила
28 января 1999 г.