

УДК 541.123.22+541.12.034+548.562

ХИМИЯ

Ю. А. ДЯДИН, П. И. КУЗНЕЦОВ, И. И. ЯКОВЛЕВ, А. В. ПЫРИНОВА

**СИСТЕМА ВОДА — ТЕТРАГИДРОФУРАН В ОБЛАСТИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 9 КБАР***(Представлено академиком А. В. Николаевым 1 VI 1972)*

Изучение диаграмм плавкости с клатратообразованием при повышенных давлениях, помимо прямой цели установления областей устойчивости клатратов, интересно еще в двух аспектах: 1) влияние структуры клатратов (занятости полостей) на их температуру плавления под давлением (^{1, 2}); 2) в качестве модельных, так как высокая чувствительность клатратов к изменениям условий равновесия позволяет надеяться при сравнительно низких давлениях получить качественные изменения вида диаграммы.

В этом отношении перспективна система тетрагидрофуран (ТГФ) — вода, в которой при атмосферном давлении образуется гидрат рыхлой структуры II по Штакельбергу (³) состава ТГФ·17Н₂O, плавящийся под давлением при более низких температурах (^{1, 2}).

Методика измерений и аппарата описаны в работах (^{1, 2}), но вместо применяемых ранее ампул из полиэтилена в данной работе использовались тонкостенные фторопластовые ампулы емкостью около 0,3 мл, так как ТГФ заметно проникает через полиэтилен * ТГФ квалификации ч. очищался фракционной дистилляцией: т. пл. — $107,5 \pm 1^\circ$, n_D^{22} 1,4058, d_4^{20} 0,8825. Температура конгруэнтного плавления клатратного гидрата ТГФ·17Н₂O в воздухе равна $5,0 \pm 0,1^\circ$, что удовлетворительно согласуется с данными (⁴⁻⁶) **. Фазовая $P-T-X$ -диаграмма (рис. 1-3) построена по кривым нагревания (скорость нагрева 0,02 град/сек) 20 различных смесей с содержанием ТГФ от 6,84 до 85,15 вес.%. Для каждого состава снималось 12—15 кривых нагревания при разных давлениях. Составы образующихся гидратов определялись по максимуму на кривой ликвидуса и построением треугольника Таммана для эвтектических и перитектических «остановок».

На рис. 1 представлена $P-T$ -проекция диаграммы ТГФ — вода. Кривые ликвидуса отчетливо делятся на три ветви: h_1 , h_2 и h_3 , которые соответствуют плавлению гидратов ТГФ·17Н₂O, ТГФ·(7,1 ± 0,3)Н₂O и ТГФ·(4,6 ± 0,3)Н₂O (см. рис. 3). Кривая h_1 — трехфазная линия перитектического разложения гидрата ТГФ·(2,2 ± 0,3)Н₂O. Нужно отметить, что тепловые эффекты разложения этого гидрата значительно меньше остальных и появляются после 3 кбар при движении от малых давлений к высоким. При сбрасывании давления слабый эффект, соответствующий разложению этого гидрата, удалось наблюдать даже при атмосферном давлении около —80°, однако неоднократные попытки получить гидрат ТГФ·2,2Н₂O

* Небольшой эндо-эффект, имеющийся на кривой нагревания тефлона, лежит вне исследуемого температурного интервала и при давлениях свыше 6 кбар вообще исчезает.

** По данным (⁷), гидрат ТГФ·17Н₂O плавится с расслоением на две жидкости при 4,7°. Однако эти результаты находятся в противоречии с данными работ (^{4-6, 8}). Расслоение в этой системе наблюдается при значительно более высоких температурах (замкнутая кривая расслоения) (⁹).

при атмосферном давлении с охлаждением смеси до температуры жидкого азота не увенчались успехом.

Трехфазная кривая эвтектического плавления смеси лед + гидрат (рис. 1, кривая 3) мало отличается от кривой плавления льдов под давлением⁽¹⁰⁾ (последняя на рис. 1 не нанесена).

P — X -проекция этой системы представлена на рис. 2, из которого видно, что основная часть диаграммы занята областями кристаллизации гид-

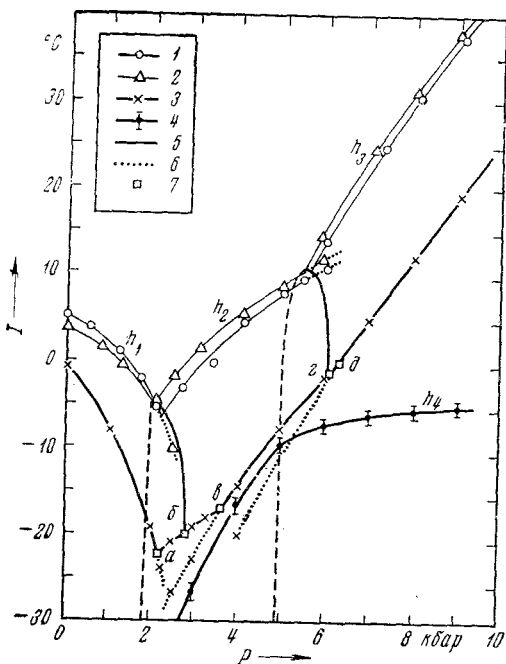


Рис. 1

Рис. 1. P — T -проекция диаграммы ТГФ — H_2O . 1, 2 — кривые плавления смесей составов ТГФ·17 H_2O и ТГФ·7 H_2O соответственно; 3 — трехфазная кривая лед (I, III, V или VI) + гидрат (h_1 , h_2 или h_3) + жидкость (L); 4 — трехфазная кривая перитектического разложения гидрата ТГФ·2,2 H_2O ; 5 — трехфазные кривые $h_1 + h_2 + L$ и $h_2 + h_3 + L$; 6 — метастабильные продолжения ветвей; 7 — четырехфазные точки (см. табл. 1). На рисунке не нанесены трехфазные линии два льда + жидкость, два льда + гидрат, два гидрата + лед и линия плавления льдов

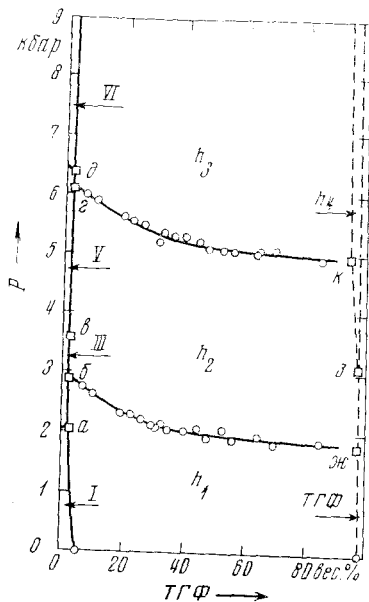


Рис. 2

Рис. 2. P — X -проекция ликвидуса системы ТГФ — H_2O (обозначения см. рис. 1 и табл. 1)

ратов ТГФ·17 H_2O , ТГФ·7,1 H_2O , ТГФ·4,6 H_2O . Концентрационный интервал кристаллизации льдов узкий. Границы проекции поверхности кристаллизации инконгруэнтно плавящегося гидрата ТГФ·2,2 H_2O и ТГФ оценены ориентировочно и нанесены на рис. 2 пунктиром.

На рис. 3 представлено 9 наиболее характерных изобарических сечений. При атмосферном давлении наши результаты наиболее хорошо согласуются с данными работы⁽⁵⁾. В системе образуется конгруэнтно плавящийся при $5,0 \pm 0,1^\circ$ гидрат состава ТГФ·17 H_2O . Изобара 1 кбар качественно не отличается от изобары 1 атм., но поскольку понижение температуры плавления льда с ростом давления больше, чем у гидрата, эвтектика обогащается водой. При 2 кбар виден инконгруэнтно плавящийся ($-5,8^\circ$) гидрат ТГФ·7,1 H_2O , поверхность ликвидуса которого появляется при 1,8 кбар (точка ж, рис. 2, табл. 1). Гидрат ТГФ·17 H_2O еще плавится конгруэнтно, но при давлениях выше 2,35 кбар (рис. 2) становится инконгруэнтным и проявляется до давлений 2,85 кбар и -22° (рис. 2, табл. 1, точка б). Гидрат ТГФ·7,1 H_2O при 2,05 кбар становится конгруэнтным.

В интервале давлений 2,05—2,35 кбар оба гидрата плавятся конгруэнтно. Изобары 2,5 и 3,0 кбар отражают сказанное выше.

Гидрат $\text{TГФ} \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$ конгруэнтно плавится вплоть до 5,25 кбар ($10,0^\circ$), но неконгруэнтно проявляет себя до 6,1 кбар (точка g , табл. 1, рис. 1, 2). Гидрат $\text{TГФ} \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$ плавится неконгруэнтно от 4,9 кбар (точка k) до 5,15 кбар. На изобарах 5,0 и 5,5 кбар, пересекающих линию раздела поверхностей кристаллизации гидратов $\text{TГФ} \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$, $\text{TГФ} \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$ и

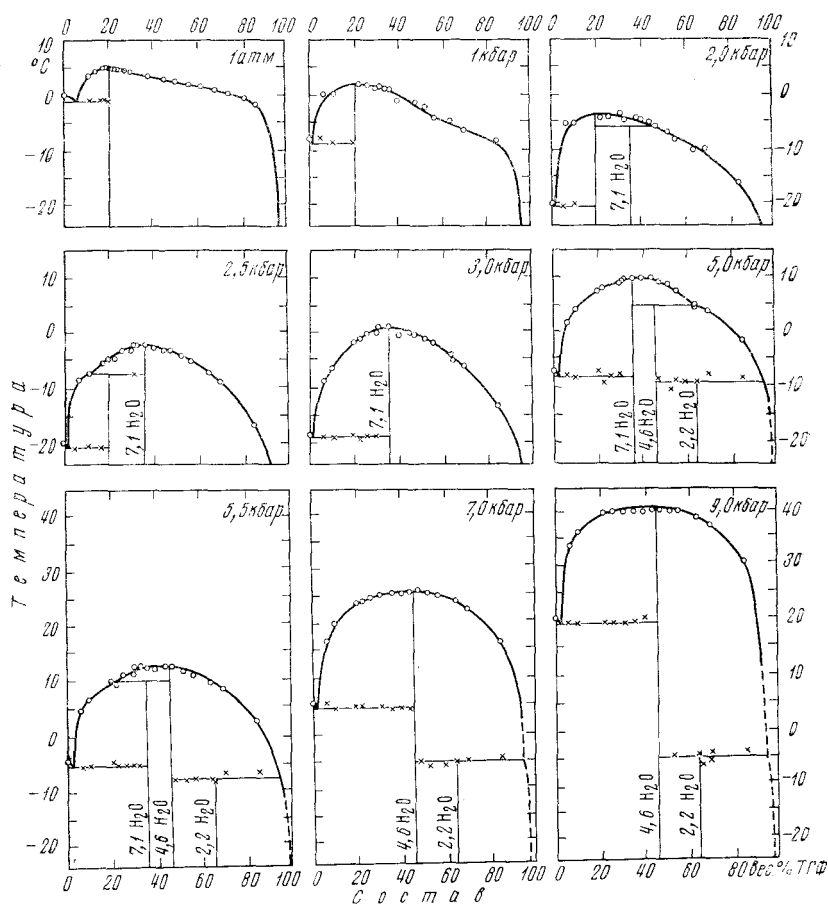


Рис. 3. Изобарические сечения системы ТГФ — H_2O

$\text{TГФ} \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, отчетливо видна дестабилизация с ростом давления гидрата $\text{TГФ} \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$ и стабилизация гидрата $\text{TГФ} \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$, который с 5,15 до 9 кбар (см. изобары 7,0 и 9,0 кбар, рис. 3) конгруэнтен*.

Когда экспериментальная часть этой работы была закончена, нам стали известны результаты Гауха и Дэвидсона⁽⁶⁾ по изучению плавления и разложения гидрата $\text{TГФ} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ при давлениях до 6 кбар. Кривая плавления в пределах ошибок опытов совпадает с нашей (рис. 1, а также^(1, 2)). Однако из рис. 1, 2, гидрат $\text{TГФ} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ конгруэнтно плавится только до 2,35 кбар ($-7,0^\circ$), тогда как в работе⁽⁶⁾ эти цифры другие (3,05 кбар,

* Обращает на себя внимание плоский максимум на кривой плавкости при 9 кбар. Объясняется это, видимо, близостью области расслоения. При давлениях несколько выше атмосферного в системе вода — ТГФ наблюдается замкнутая область расслоения с нижней ($71,8^\circ$) и верхней ($137,1^\circ$) критическими точками⁽⁹⁾. Как показано Шнейдером⁽¹¹⁾, в бинарных водных системах при повышении давления нижняя критическая температура возрастает до $1,5$ — $2,5$ кбар, а затем понижается.

—19,8°). Нам, как и авторам работы (6), удалось продлить ветвь плавления этого гидрата до более низких температур (рис. 1, а также (1, 2)), но это метастабильный участок ветви. Две точки при давлениях выше 3 кбар, полученные в работе (6) и трактуемые как перитектическое плавление гидрата ТГФ·17Н₂О, очень близко лежат к трехфазной линии эвтектического плавления смеси лет + гидрат (рис. 1), но отсутствие данных по

Таблица 1

Четырехфазные точки в P — T — X -диаграмме системы Н₂О—ТГФ

Точка	Фазы*	Состав, вес. % ТГФ	p , кбар	t , °C
<i>a</i>	I+III+h ₁ +L	1—2	2,05	—22
<i>b</i>	III+h ₁ +h ₂ +L	1	2,85	—20
<i>c</i>	III+V+h ₂ +L	1	3,60	—17
<i>e</i>	V+h ₂ +h ₃ +L	2	6,10	—1,5
<i>θ</i>	V+VI+h ₃ +L	2	6,40	0
<i>ж</i> ^{**}	h ₁ +h ₂ +ТГФ+L	91—99	1,8	<—40
<i>з</i>	h ₂ +h ₃ +ТГФ+L	97—99	2,5—3,5	<—40
<i>κ</i>	h ₂ +h ₃ +h ₄ +L	94—96	4,9	<—40

* I, III, V, VI соответственно льды I, III, V, VI; h₁, h₂, h₃, h₄—гидраты ТГФ·17Н₂О, ТГФ·7,1Н₂О, ТГФ·4,6Н₂О и ТГФ·2,2Н₂О соответственно; L—жидкая фаза.

** Координаты точек *ж*—*κ* — ориентировочные.

плавлению в этой области давлений не позволило цитируемым выше авторам обнаружить новые более плотные гидраты.

В заключение интересно сравнить наши данные с данными Россо и Карбоннель (12) по изучению диаграммы плавления системы вода — 1,3-диоксан (Д). В этой системе образуется конгруэнтно плавящийся (—2,4°) гидрат Д·17Н₂О и неконгруэнтный Д·7,3Н₂О (—7,7°). Диаграмма плавления вода — 1,3-диоксолан при 1 атм. очень близка к изобаре 1,95 кбар в системе вода — ТГФ (рис. 1 и 3). Объяснить это можно тем, что несколько бо́льшая молекула ТГФ (ТГФ — 5,9 Å, диоксолан — 5,6 Å) лучше стабилизирует большие 16-гранные пустоты структуры II, чем молекула диоксолана. Отсюда разница в температурах плавления гидратов этой структуры (соответственно +5,0 и —2,4°). С другой стороны, меньшая молекула диоксолана уже при 1 атм. может размещаться в 14-гранных пустотах структуры I (и, по-видимому, частично в искаженных додекаэдрических полостях), тогда как это же у ТГФ достигается лишь при повышенных давлениях, когда рыхлый гидрат структуры II дестабилизируется и облегчаются искажения в структуре I, необходимые для размещения в ее полостях молекул ТГФ.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
25 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ю. А. Дядин, П. Н. Кузнецов, И. И. Яковлев, ДАН, 203, 825 (1972).
- 2 Ю. А. Дядин, П. Н. Кузнецов, И. И. Яковлев, Изв. СО АН СССР, № 9, сер. хим., в. 4 (1972).
- 3 M. Stackelberg, B. Meuthen, Zs. Elektrochem., 62, 130 (1958).
- 4 J. Erva, Suomen kemist., 29B, 183 (1956).
- 5 B. D. Thorpe, K. L. Pinder, ibid., 38, 243 (1965).
- 6 S. R. Gough, D. W. Davidson, Canad. J. Chem., 49, 2691 (1971).
- 7 J. C. Rosso, L. Carbonnel, C. R., C, 273, 15 (1971).
- 8 K. L. Pinder, Canad. J. Chem. Eng., 43, 271, 274 (1965).
- 9 J. Matouš, J. Hrněrik et al., Czechoslov. Chem. Commun., 35, 1904 (1970).
- 10 P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 47, 441 (1912).
- 11 G. Schneider, Zs. phys. Chem. (BRD), 37, 333 (1963).
- 12 J. C. Rosso, L. Carbonnel, C. R., C, 273, 1397 (1971).