

А. В. АНАНИН, Т. В. БАВИНА, О. Н. БРЕУСОВ, С. В. ПЕРШИН
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком И. М. Жаворонковым 17 II 1975)

В качестве объектов, пригодных для исследования химии высоких ударных давлений, привлекают внимание водные растворы, в которых исходные компоненты реакций максимально сближены и тем самым во многом устранены диффузионные ограничения, связанные с крайней кратковременностью процессов. Известно, что степень электролитической диссоциации воды сильно зависит от P, T -условий, в которых она находится. На рис. 1 приведена зависимость электропроводности воды от температуры. Характерно, что в координатах $\log \sigma - 1/T$ точки удовлетворительно укладываются на прямые линии как для изохор (¹), так и для ударной адиабаты $-H$ (²⁻⁴). Линия S соответствует электропроводности воды, находящейся в равновесии со льдом (¹). Обращает на себя внимание резкое увеличение электролитической диссоциации воды при достаточно сильном ударном сжатии. Так, при ударном сжатии до 127 кбар концентрация одновременно сосуществующих ионов H^+ и OH^- достигает 5 г-экв/л каждого.

В работе (⁵) было показано, что ударное сжатие водного раствора тиосульфата натрия до давлений 80—145 кбар приводило к потере прозрачности растворов за 1,0—1,5 мсек. Было высказано предположение, что это связано с выделением элементарной серы за счет кратковременного появления большой концентрации ионов H^+ и разложения образующейся тиосерной кислоты. В настоящей работе усиление электролитической диссоциации воды при ударном сжатии было использовано для осуществления ряда окислительно-восстановительных реакций, протекание которых невозможно без подкисления раствора:

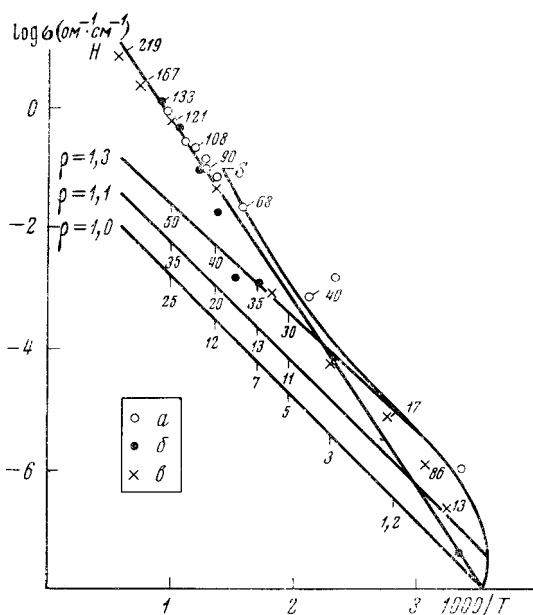
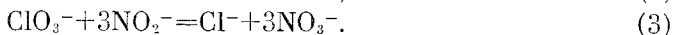
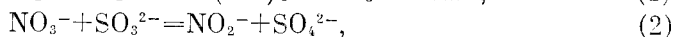
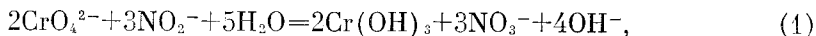


Рис. 1. Зависимость электропроводности воды от температуры. $\rho=1,0$ — данные плотности воды 1,0 г/см³; H — данные для ударно-сжатой воды; S — данные для воды, находящейся в равновесии со льдом; a — по (²); b — по (⁴); c — по (³). Цифрами обозначены соответствующие давления в кбар

Таблица 1

Условия эксперимента при ударном сжатии водных растворов

Давление в меди, кбар	Давление в воде (в первой волне), кбар	Т-ра воды, °С	Плотность воды, г/см ³	Константа диссоциации воды	pH воды
100	12	60	1,23	10^{-11}	5,5
200	27	140	1,35	$10^{-8,6}$	4,3
270	40	200	1,44	10^{-7}	3,5
—	145	850	1,75	10^{-1}	0,5

Таблица 2

Результаты по сохранению ударносжатых растворов

Концентрация реагентов в исследуемом растворе, мол/л		Давление, кбар	Степень протекания реакции, %	
			в экспериментах по сохранению	в контрольных экспериментах
Na ₂ CrO ₄ 0,2	NaNO ₂ 0	12	0	0
		27	0	0
		40	<0,01	
		40	$0,09 \pm 0,01$	0
		27	<0,01	0
		12	<0,01	0
1,0 0,1 0,2 0,2	0 0,075 0,15 0,3	12	$0,27 \pm 0,03$	0
		27	$2,40 \pm 0,04$	
		40	$11,50 \pm 1,5$	
		27	2,4	—
		27	3,7	—
		40	$11,8 \pm 1,6$	
Na ₂ SO ₃ 0,2 0,2	NaNO ₃ 0 0,2	27	$7,0 \pm 1,0$	<0,5
		27	$18,0 \pm 2,0$	<1,0
NaClO ₃ 0,2 0,2	NaNO ₂ 0 0,6	27	$0,6 \pm 0,2$	0
		27	$6,0 \pm 0,5$	0

В работе использовались растворы натриевых солей квалификации ч.д.а. и х.ч. Ударное сжатие осуществлялось в медных «жидкостных» ампулах по методике (6). Параметры ударного сжатия и свойства воды при этих условиях, взятые из (1, 2), приведены в табл. 1.

Следует отметить, что толщина слоя раствора в ампуле сохранения достигала 20 мм. На этом расстоянии проходящая по раствору ударная волна затухает, так что отраженная от дна ампулы ударная волна не превышает по своей амплитуде вошедшую.

Степень протекания окислительно-восстановительных процессов (1-3) контролировалась весовым анализом при использовании в качестве весовых форм окиси хрома, сульфата бария и хлористого серебра соответственно. В контрольных экспериментах исследуемые растворы кипятили в течение 5 час. в присутствии меди.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 3.

Обращает на себя внимание, что степень превращения для реакции (1) сильно зависит от давления (рис. 2), но на нее в большом диапазоне не влияет концентрация реагентов в растворе (рис. 3).

Для того чтобы убедиться в определяющем влиянии давления на возможность протекания окислительно-восстановительных процессов за счет усиливающейся диссоциации воды, раствор 0,2 M хромата и 0,3 M нитрита натрия был нагрет в золотом автоклаве до 450°С при степени заполнения автоклава 0,5. В этом случае образования гидроокиси хрома не наблюдалось. Давление в автоклаве составляло около 1 кбар.

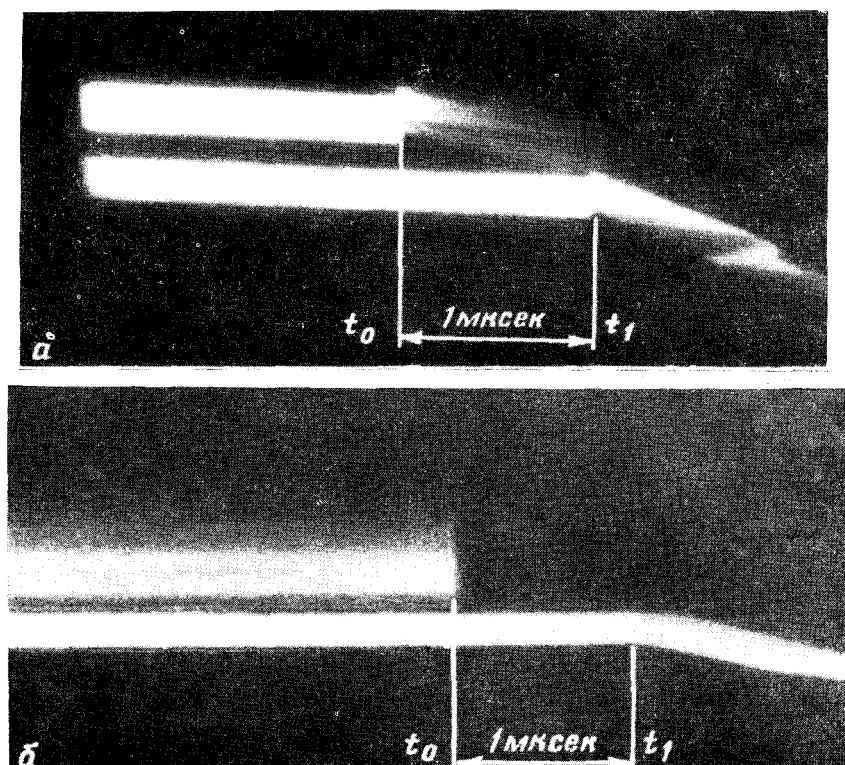


Рис. 4. Фотохронограммы водных растворов при 145 кбар: t_0 — момент входа ударной волны в раствор; t_1 — момент выхода ударной волны на поверхность раствора. *а* — раствор 0,2 *М* Na_2CrO_4 (или 0,3 *М* NaNO_2), *б* — раствор 0,2 *М* Na_2CrO_4 + 0,3 *М* NaNO_2

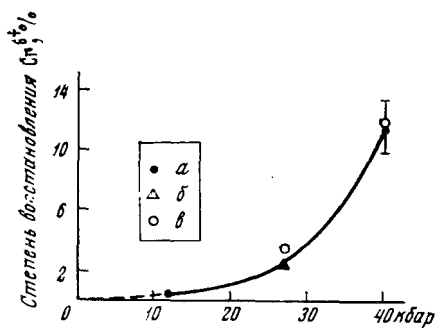


Рис. 2

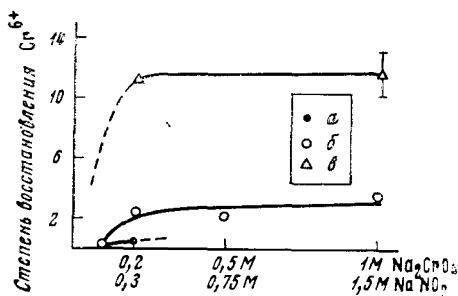


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени восстановления хрома от амплитуды ударной волны. Концентрация растворов Na_2CrO_4 и NaNO_2 (мол/л): *а* — 0,2 и 0,3; *б* — 0,5 и 0,75; *в* — 1,0 и 1,5 соответственно

Рис. 3. Зависимость степени восстановления хрома от концентрации реагентов в растворе: *а* — 12 кбар; *б* — 27 кбар; *в* — 40 кбар

Скорость восстановления шестивалентного хрома при ударном сжатии оценивалась фотохронографически по методике ⁽¹⁵⁾. Ударное нагружение растворов осуществлялось при помощи заряда гексогена плотностью 1,7 г/см³ через алюминиевый экран толщиной 8 мм (145 кбар) или ТНТ плотностью 1,49 г/см³ через медный экран толщиной 10 мм (40 кбар). Геометрия опыта обеспечивала время наблюдения до прихода боковых волн разрежения или выхода волны на поверхность образца, равное 1,0 мксек. Фотохронограммы ударно-сжатых растворов представлены на рис. 4. Растворы, содержащие только хромат (0,2 М) или нитрит (0,3 М) натрия, при 145 кбар прозрачности не теряли (рис. 4, *а*). Напротив, раствор, содержащий оба эти компонента с теми же концентрациями, терял свою прозрачность за время не более 0,05 мксек (рис. 4, *б*). Разбавление этого раствора в два раза задерживало потерю прозрачности до 0,5 мксек, а раствор, разбавленный в 5 или в 10 раз за 1 мксек прозрачности не терял. Таким образом, при 145 кбар и достаточно большой концентрации раствора образование частиц гидроокиси хрома, способных привести к потере прозрачности, может протекать достаточно быстро. Однако при 40 кбар потерю прозрачности для раствора 0,2 М хроматина и 0,3 М нитрита натрия зафиксировать не удалось. Очевидно, в этом случае укрупнение частиц гидроокиси хрома происходит на более поздних стадиях.

Полученные результаты подтверждают возможность протекания быстрых окислительно-восстановительных процессов в водных растворах при ударном сжатии. В дальнейшем намечается использовать разработанную методику для исследования изменения химических свойств тех веществ, атомы которых при высоких давлениях испытывают перестройку своих электронных оболочек.

Авторы благодарят А. Н. Дремина, О. Б. Якушеву, В. В. Якушева, Р. А. Некрасову, Е. Е. Чемагина, В. П. Фадеева и В. И. Постнова за обсуждение результатов, помощь в постановке и проведении экспериментов.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР
Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
5 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. B. Holzapfel, J. Chem. Phys., v. 50, № 10, 4424 (1969).
- ² H. D. David, S. D. Hamann, Trans. Farad. Soc., v. 55, № 1, 72 (1959).
- ³ S. D. Hamann, M. Linton, *ibid.*, v. 62, № 8, 2234 (1966).
- ⁴ S. D. Hamann, M. Linton, *ibid.*, v. 65, № 8, 560 (1969).
- ⁵ О. Б. Якушева, В. В. Якушев, А. И. Дремин, Горение и взрыв, М., «Наука», 1972, стр. 544. Матер. III Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Л., 1971.
- ⁶ С. В. Першин, Г. И. Канель, Деп. ВИНТИ, № 1446-70, М., 1969.