

основным фактором старения является температура. Принцип правомерен, если изменение характеристики $y \in Y$ описывается уравнением:

$$dy/dt = k^0 \exp(-U/RT) f(y) \quad (7)$$

При обработке кинетических кривых процесса старения применение находят графоаналитический метод и метод трансформации. Хотя техническая реализация этих методов различная, но они основаны на одном принципе (7), что ограничивает их применение. Использование этих методов для описания экстремальных кривых с зависящими от температуры предельными значениями может привести к качественным ошибкам при прогнозе.

Корректное прогнозирование может быть проведено в рамках модели (1)–(6), основу которой составляют физико-химическая информация о механизме протекания процессов и теоретическое и экспериментальное обоснование закона формирования свойств, что определяет феноменологическую зависимость (6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларченков Д.В., Попов А.М. Математическая модель воздействий внешней среды на долговременно хранящиеся авиационные неуправляемые средства поражения. Сб. НММ Международной школы-семинара МАИ, Сочи-Теберда, 2000 г.
2. Ларченков Д.В. О сходимости потока воздействий внешней среды к пуассоновскому. Сб. НММ Международной школы-семинара МАИ, Сочи-Теберда, 2001 г.

УДК 623.459.44

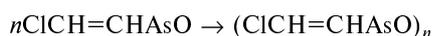
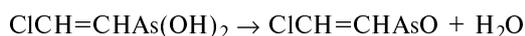
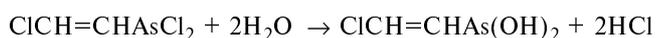
Исследование гидролиза люизита методом ИК-фурье-спектроскопии

О. Г. Струков, Е. И. Косокина, И. В. Завалишина, З. В. Власова

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»

НТЦ Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия

Процесс уничтожения люизита включает ряд этапов, в том числе такой важный, как обезвреживание порожних емкостей, в которых могут оставаться заметные количества токсиканта. В качестве способа обезвреживания этих емкостей может быть использована промывка их водой [1]. При этом осуществляется реакция водного гидролиза люизита, включающая следующие стадии [2, 3]:



Полагается, что первая стадия проходит в обычных условиях очень быстро, в то время как две другие протекают гораздо медленнее. Учитывая это, в работах по изучению реакции гидролиза люизита при выполнении анализа (в частности, методом газовой хроматографии) ориентируются на определение β -хлорвинилмышьяковистой кислоты [4, 5]. В других случаях исходят из того, что взаимодействие люизита с водой сразу приводит к образованию соответствующего оксида (вторая стадия) без дальнейшей его трансформации [6, 7]. Таким образом, единого мнения о характере этого процесса не существует.

Ситуация усложняется тем, что синтезируемый в лабораторных условиях люизит, особенно технический, имеет сложный компонентный состав, включающий различные люизитные формы. Все формы и модификации люизита, как свидетельствуют квантово-химические расчеты [8], существенно различаются по своим энергетическим, электронным и геометрическим параметрам, что должно обуславливать их различную реакционную способность, в частности, в процессе гидролиза.

В представленной работе методом ИК-фурье-спектроскопии исследовали процесс гидролиза технического люизита, подлежащего уничтожению (состоящего в основном из α - и β -модификаций люизита в соотношении примерно 10:1 и трихлорида мышьяка), а также «чистой» его α -формы, специально синтезированной в лабораторных условиях.

ИК-спектры в области 4000–400 cm^{-1} регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Avatar 360 фирмы Nicolet. Жидкие образцы в виде растворов помещали в кюветы с окошками КВг и толщиной поглощающего слоя 0,1 мм. В качестве матрицы для регистрации ИК-спектров твердых образцов использовали таблетки из КВг или готовили пленки из растворов на пластинах из этого же материала.

Для обеспечения более полного гидролиза образцов люизита и, учитывая тот факт, что при промывании емкостей водой возможно некоторое разогревание реакционной массы, процесс проводили в условиях повышенных температур (50–60 °С) и при большом мольном избытке воды. Время проведения реакции варьировалось от 15 мин до 5 ч.

Исследовали экстракты (экстрагент — четыреххлористый углерод) из реакционной массы, а также твердые образцы, полученные выпариванием остатка после экстракции из водной части. Интерпретацию данных проводили на основании полученных нами ИК-спектров «эталонных» — α - и β -люизита и β -хлорвиниларсиноксида, наиболее вероятного продукта деструкции α -люизита. Как видно из таблицы, спектры различаются во многих областях, так что идентификация указанных соединений не вызывает затруднений.

Система α -люизит—вода

Реакцию проводили при мольном соотношении реагентов 1 : 40 в течение 15 мин при постоянном

Таблица

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах α -люизита, β -люизита и β -хлорвиниларсинооксида

α -Люизит, ν , см^{-1}	β -Люизит, ν , см^{-1}	β -Хлорвиниларсиноксид, ν , см^{-1}
1614 сл	1602 сл	1585 о.с
1554 о.с	1548 о.с	1537 о.с
		1464 ср
1287 ср	1285 ср	1287 с
1161 сл	1161 сл	
		1153 с
1143 сл	1148 сл	
933 о.с	934 о.с	939 о.с
807 о.с	800 о.с	
		781 с
712 ср	703 ср	
		699 ср
682 ср	685 ср	

Обозначения: о.с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

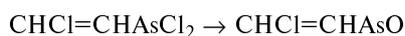
перемешивании. В этих условиях α -люизит растворяется в воде полностью, и реакционная масса представляет собой однородную прозрачную жидкость. ИК-спектр экстракта из этой жидкости показал все признаки наличия люизита, причем все основные полосы спектра соответствуют его β -форме.

ИК-спектр в области валентных колебаний CH , наряду с характерной для люизита полосой 3046 см^{-1} , содержит также интенсивные полосы алкильных групп. Этот факт, а также трансформация исходной α -формы в β -форму свидетельствуют о сложном характере происходящих в указанных условиях процессов, включающих, возможно, реакцию диспропорционирования α -люизита, например, по схеме [9]:



Во всяком случае очевидно, что взаимодействие α -формы люизита с водой в выбранных условиях не приводит к полной деструкции токсиканта, что подтверждается и данными газохроматографического анализа, согласно которым в гидролизате остаются значительные количества люизита (до нескольких процентов от исходной концентрации).

В то же время при выпаривании реакционной массы, по-видимому, происходят процессы, стимулирующие деструкцию остаточных количеств люизита, о чем свидетельствуют ИК-спектры пленок, полученных в результате этой процедуры. Эти спектры во многом идентичны спектру β -хлорвиниларсинооксида, из чего можно заключить, что выпаривание приводит к превращению α -люизита в β -хлорвиниларсиноксид:



В то же время в ИК-спектре сухого остатка, полученного после экстрагирования водной фракции, не обнаруживаются признаки наличия ни самого люизита, ни соответствующего оксида.

На основании полученных результатов можно заключить, что взаимодействие α -люизита с водой в выбранных условиях не приводит к его полной деструкции.

Система «технический» люизит—вода

Исследованный образец имел следующий состав: α -форма люизита — 72%, β -форма — 7%, AsCl_3 — 21%.

Реакция гидролиза проводилась при мольном соотношении люизит:вода от 1 : 12 до 1 : 40 в условиях перемешивания в течение 4—5 ч.

По окончании процесса реакционную массу, представляющую собою темную неоднородную смесь, подвергали обработке четыреххлористым углеродом (при перемешивании в течение 1 ч), после отстаивания получали два слоя: верхний — водный, нижний — экстракт. ИК-спектр экстракта во многом сходен с аналогичным ИК-спектром экстракта, полученным в случае реакции в системе α -люизит—вода. В нем присутствуют все полосы, наиболее характерные для β -люизита, и, кроме того, он содержит в области ~ 3000 — 2800 см^{-1} те же полосы, что и в спектре упомянутой системы. ИК-спектр водной фракции, высушенной до образования коричневой пленки, имеет определенное сходство с аналогичным спектром, полученным для системы α -люизит—вода, однако идентичен ему не полностью. По-видимому, он соответствует одной из модификаций арсинооксида.

В другом опыте разделение реакционной массы было проведено сразу после окончания реакции. ИК-спектр водного (верхнего) слоя содержал только полосы люизита. ИК-спектр нижнего (органического) слоя практически не отличается от спектра водного слоя — в нем также найдены спектральные полосы люизита.

В спектре подвергнутого выпариванию водного слоя признаков люизита не обнаружено, но он показывает большое сходство со спектрами твердых остатков, характерных для двух предыдущих случаев, т.е. схож со спектром оксида.

На основании полученных данных можно заключить, что при взаимодействии с водой в выбранных условиях как «чистой» α -формы люизита, так и ее смеси с β -модификацией («технический» люизит) полной деструкции веществ не происходит — во всех случаях в спектрах экстрактов из реакционных масс обнаружены признаки β -люизита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косокина Е.И. Третья научно-практ. конф. «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия», Москва, 2006, с. 51.
2. Waters W.A., Williams J.H. J. Chem. Soc., 1950. № 1, p. 18.
3. Munro N.B., Talmage S.S., Griffin G.D. e. a. Environ. Health. Perspect., 1999, v. 107, № 12, p. 933.
4. Favler W.K., Stewart D.C., Weinberg D.S. J. Chromatogr., 1991, v. 558, № 1, p. 235.
5. Black R.M., Muir B. J. Chromatogr. A, 2003, v. 1000, № 1—2, p. 253.
6. Савин Ю.И., Вишенкова Е.М., Пасынкова Е.М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 4, с. 121.
7. Элбро Т., Дерст Д., Симак Р. Там же, 1995, т. 39, № 4, с. 125.
8. Кунцевич А.Д., Головков В.Ф., Пичхидзе С.Я. и др. Докл. АН, 1994, т. 338, с. 768.
9. Франке З. Химия отравляющих веществ. Т.1. М.: Химия, 1973, 440 с.