

УДК 548.562:541.12.034.2

Газовые гидраты при высоких давлениях

А. Ю. Манаков, Ю. А. Дядин

АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ МАНАКОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией Института неорганической химии СО РАН. Область научных интересов: газовые гидраты, соединения включения, исследования в области высоких давлений.

ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ДЯДИН (1935—2002) — доктор химических наук, профессор. Работал в Институте неорганической химии СО РАН с 1959 по 2002 г. С 1974 г. — заведующий лабораторией клатратных соединений. Автор более 220 работ в области химии соединений включения и супрамолекулярной химии.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии СО РАН, тел. (8-3832)39-13-46, факс (8-3832)34-44-89, E-mail manakov@che.nsk.su

Развитие фазовых и структурных исследований газовых гидратов

В гидратных соединениях включения кристаллическая решетка хозяина построена из молекул воды, связанных между собой водородными связями, а молекулы (атомы, ионы) гостя полностью или частично располагаются в полиэдрических пустотах этой решетки [1—3]. В качестве гостя в таких соединениях включения могут выступать атомы инертных газов, органические молекулы различной степени сложности и даже катионы металлов и анионы кислот [1—4]. В случаях, если молекула гостя химически не связана с хозяином, т.е. не участвует в построении водного каркаса (взаимодействия гость—хозяин только ван-дер-ваальсовы), гидратные соединения включения относят к клатратным гидратам, причем если в качестве гостя выступает газообразное при нормальных условиях вещество либо легкокипящая жидкость, то для их обозначения часто используют термин «газовые гидраты».

подавляющее большинство исследований газовых гидратов выполнено при давлениях их существования, не превышающих несколько сот бар. Выбор этой области давлений обусловлен геолого-физическими условиями залегания природных газовых гидратов, а также практическими условиями, реализуемыми при добыче природного газа и в ряде технологических процессов [5—7]. Рассмотренные в данном обзоре исследования охватывают значительно более широкую область давлений (десятки килобар). Отметим, что интерес к такого рода работам достаточно многоаспектный — данный раздел науки (газовые гидраты) связан с супрамолекулярной химией, физикой высоких давлений и даже планетологией [8].

До сравнительно недавнего времени исследованиями газовых гидратов при высоких давлениях были посвящены только единичные работы. В пионерской работе Таммана [9] были определены температуры

разложения гидратов SO_2 и CHCl_3 при давлениях до 2 кбар. Следующие публикации в данной области появились только в конце 60-х—начале 70-х годов прошлого века: в работе [10] исследовали кривую плавления гидрата тетрагидрофурана при давлениях до 4 кбар, в [11] получены данные по кривым разложения газовых гидратов азота, аргона и метана при давлениях до 4 кбар. Из ранних работ следует также упомянуть [12] (построена фазовая диаграмма системы диоксид серы—вода до 4 кбар) и [13] (измерены теплопроводности гидратов тетрагидрофурана при высоких давлениях). В 1970—1990 годах проводилось систематическое изучение фазовых диаграмм клатратных систем гость—вода при давлениях до 10 кбар (гость — тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан, 1,3- и 1,4-диоксаны, ацетон, тиофен, CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , триметиленоксид), подробный авторский обзор этих работ дан в [14, 15]. Принципиально важным результатом этих работ стало обнаружение газогидратных фаз высокого давления, о возможности существования которых ранее ничего не было известно. Исчерпывающий обзор работ этого периода дан в [14, 15], за небольшим исключением здесь они упоминаться не будут.

Бурное развитие в последние 10—15 лет газогидратной тематики, связанное с осознанием перспективности этих веществ как источника топлива и важного компонента природных экосистем, стимулировало интерес и к изучению фазовых диаграмм систем газ—вода при высоких давлениях, особенно для систем с небольшими молекулами гостя (благородные газы, метан и т.д.). В этот период появились и первые структурные работы по газогидратным фазам высокого давления, которые открыли путь к пониманию основных закономерностей гидратообразования в этих условиях.

подавляющее большинство газовых гидратов, образующихся при давлениях, близких к атмосферному, относится к одному из трех структурных типов —

Таблица 1

Некоторые характеристики каркасов газовых гидратов и льдов

Тип структуры	Формула элементарной ячейки	Симметрия, параметры элементарной ячейки	Свободные диаметры полостей и каналов
КС-I	$6T \cdot 2D \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	$Pm\bar{3}n$ $a = 12 \text{ \AA}$	$T - 5,3; 6,4 \text{ \AA}$ $D - 5,2 \text{ \AA}$
КС-II	$8H \cdot 16D \cdot 136\text{H}_2\text{O}$	$Fd\bar{3}m$ $a = 17,1 \text{ \AA}$	$H - 6,6 \text{ \AA}$ $D - 5,2 \text{ \AA}$
ГС-III	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	$P6/mmm$ $a = 12,3 \text{ \AA}, c = 10,2 \text{ \AA}$	$E - 7,3; 9,6 \text{ \AA}$ $D, D' - \text{около } 5 \text{ \AA}$
Лед Ih	$2G \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$ $a = 4,48 \text{ \AA}, c = 7,31 \text{ \AA}$	Трехмерная система каналов, $d_{\text{макс}} = 2,94 \text{ \AA}$
Лед Ic	$8G \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$Fd\bar{3}m$ $a = 6,35$	Трехмерная система каналов, $d_{\text{макс}} = 2,88 \text{ \AA}$
Лед II	$6G \cdot 36\text{H}_2\text{O}$	$R\bar{3}$ $a = 12,98 \text{ \AA}, c = 6,25 \text{ \AA}$ (в гексагональной упаковке)	Каналы вдоль оси c , $d_{\text{макс}} = 3,16 \text{ \AA}$

кубической структуре I (КС-I), кубической структуре II (КС-II) и гексагональной структуре III (ГС-III) (в англоязычной литературе обычно используется термин «structure H»). Кубические структуры I и II открыты М. Штакельбергом, В. Клауссенем и Л. Полингом в 50-х годах прошлого века [16–18]. Эти структуры можно представить как упаковки построенных из молекул воды полиэдров, связанных между собой по граням. Каркас КС-I состоит из пентагональных додекаэдров — D-полость и 14-гранников — T-полость (12 пятиугольных граней и 2 шестиугольных), каркас КС-II — из пентагональных додекаэдров и 16-гранников — H-полость (12 пятиугольных граней и 4 шестиугольных). Гидраты ГС-III были открыты значительно позднее [19], полные структурные данные о них получены в работе [20]. Каркас структуры ГС-III построен из 20-гранных полостей — E-полость (12 пятиугольных граней и 8 шестиугольных) и двух видов 12-гранников — пентагонального додекаэдра и так называемой D'-полости (шесть пятиугольных граней и по три четырех- и шести-угольных). Весьма подробный обзор известных структур гидратных соединений включения (в том числе и газовых гидратов) дан в работах [1–3], некоторая информация приведена в табл. 1.

Появившиеся в последние годы работы показывают, что структурное многообразие газовых гидратов не исчерпывается тремя упомянутыми структурными типами. Так, гидрат брома имеет тетрагональную структуру [21], ранее известную только для полуклатратных гидратов пералкилониевых солей, а изученная в работе [22] структура гидрата диэтилового эфира относится к неизвестному ранее структурному типу.

Следует упомянуть и о полиморфных модификациях льдов высокого давления. Из 13 известных в настоящее время форм льда [23–27] три — лед I_h, I_c и II имеют полости, размер которых достаточен для включения небольших молекул гостя (см. табл. 1), благодаря чему их можно рассматривать как потенциальные каркасы хозяина для газовых гидратов.

Гидратообразование при невысоких давлениях

Для создания целостной картины физико-химического поведения газовых гидратов вначале кратко рассмотрим гидратообразование при невысоких (до нескольких сот бар) давлениях.

Как и все вещества, для которых реализуется тетраэдрическая координация составляющих их атомов или молекул (Si, Ge, SiO₂, Cd(CN)₂), вода в кристаллическом состоянии при обычных давлениях имеет крайне рыхлую упаковку. Для кристаллов обычного льда Ih коэффициент упаковки $k_{\text{уп}}$ (отношение суммарного объема атомов или молекул в элементарной ячейке кристалла к объему элементарной ячейки [28]) равен 0,598; коэффициенты упаковки в данной работе мы рассчитывали исходя из системы ван-дер-ваальсовых радиусов, предложенной в [29]. Вода способна образовывать ряд близких по энергии каркасных структур, как более плотных, чем лед Ih (льды высокого давления), так и более рыхлых полиэдрических (клатратных). Если для молекулярных кристаллов без водородных связей наиболее стабильны структуры с максимальным числом межмолекулярных контактов и соответственно с максимальным коэффициентом упаковки (принцип плотнейшей упаковки Китайгородского [28]), то водные каркасы газовых гидратов при невысоких давлениях испытывают наименьшие по отношению к оптимальным для молекул воды искажения длины и угла водородной связи (примерно 2,8 Å и 104,5°, соответственно). Такие структуры имеют наиболее часто реализующиеся при нормальных условиях каркасы льда Ih для чистой воды и клатратные каркасы КС-I и КС-II [30]. Формы молекулярных полостей в этих клатратных каркасах соответствуют наиболее энергетически выгодным полиэдрам, построенным из молекул воды [1], то же самое можно сказать и о формах граней полиэдра (5- и 6-угольники). В каркасе ГС-III один из полиэдров имеет грани в форме четырехугольников, из-за чего он менее энергетически выгоден, но в случае больших

молекул-гостей такой полиэдр может реализовываться. Обращаем внимание на то, что здесь речь идет только о чисто водных каркасах льдов и клатратных гидратов. Если же в построении каркаса участвуют молекулы гостя, многообразии структур гораздо больше [1]. Стабилизация клатратных каркасов происходит за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между водным каркасом и включенной молекулой гостя, причем образуется тот гидрат, для которого искажения каркаса, вызванные включением в полость молекулы гостя, и сумма энергий взаимодействий гость—хозяин минимальны (определенную роль играют и ван-дер-ваальсовы взаимодействия между находящимися в соседних полостях молекулами гостя [31]).

Малые пентагональные додекаэдрические полости структуры при невысоких давлениях, как правило, заполнены только частично (в существующем при атмосферном давлении гидрате ксенона степень заполнения малых полостей составляет 71,6% [32]), либо вообще остаются вакантными, если размер молекулы гостя больше размера малой полости. Степень заполнения больших полостей должна быть равна или, по крайней мере, очень близка к 100% [31]. В силу указанных причин коэффициенты упаковки образующихся при низких давлениях кристаллов газовых гидратов, как правило, ниже, чем для типичных молекулярных кристаллов. Так, коэффициенты упаковки гидратов гексафторида серы, метана, ксенона и аргона, рассчитанные из данных работы [5], равны соответственно 0,603; 0,628; 0,695; 0,630, тогда как для типичных молекулярных кристаллов этот показатель находится в интервале 0,65—0,77 [28] (здесь следует еще учесть, что использованные в работе [28] ван-дер-ваальсовы радиусы немного меньше по сравнению с предложенными в [29], т.е. коэффициенты упаковки в [28] занижены по сравнению с приведенными выше).

Покажем, как изменение размера гидрофобных молекул гостей влияет на клатратообразование при относительно невысоких давлениях. По этому признаку молекулы-гости можно разделить на пять групп.

1. К первой группе можно отнести самые малые молекулы-гости ($d < 3,5 \text{ \AA}$, d — ван-дер-ваальсов диаметр молекулы). Это, например, водород, гелий, неон, для которых характерно образование твердых растворов на базе льда I_h .

2. Вещества с несколько большими молекулами — аргон, криптон, кислород, азот ($d < 4,2 \text{ \AA}$) образуют гидраты КС-II с заполнением как «больших» H -полостей, так и «малых» D -полостей, причем при повышении давления в H -полостях может располагаться по две и более молекулы гостя.

3. К третьей группе относятся несколько десятков веществ — H_2S , CH_4 , SO_2 , CO_2 , Xe , C_2H_6 и др., размер молекул которых находится в интервале 4,3—5,6 \AA . Эти вещества образуют с водой гидраты КС-I.

4. Компонент-гость, молекулы которого имеют размеры от 5,8 до 7,2 \AA , (тетрагидрофуран, CCl_4 , CHCl_3 , SF_6 и т.д.) образует гидраты КС-II, но здесь заполнены только H -полости каркаса (стехиометрия $G \cdot 17\text{H}_2\text{O}$). D -полости полностью вакантны, а поскольку их доля достаточно велика ($H : D = 1 : 2$), то такие структуры весьма рыхлые и дестабилизируются под действием давления. Добавление в систему еще одного компонента, способного заполнять вакантные

малые полости, приводит к существенному повышению температуры разложения таких гидратов. Этот компонент получил название вспомогательного газа, наиболее эффективны в этом качестве ксенон и сероводород (размеры их молекул наиболее соответствуют размеру D -полости).

5. Если молекулы гостя более крупные, как, например метилциклогексан, адамантан, то при невысоких давлениях и только в присутствии еще одного компонента-гостя (CH_4 , Xe и др.) образуются гидраты ГС-III, в которых 12-гранные полости вмещают молекулы вспомогательного газа, а большие E -полости — указанную молекулу «основного» гостя.

Применительно к гидратам, существующим при повышенных давлениях, рассмотренная схема меняется, однако гидраты с молекулами гостя, принадлежащими к разным группам, обнаруживают несомненное сходство в последовательности превращений, происходящих с ними при увеличении давления.

Фазовые диаграммы систем гидратообразователь—вода и структур образующихся в них гидратов

В данном разделе рассмотрены фазовые диаграммы гидратных систем с гидрообразователями, принадлежащими к указанным выше группам.

Используются следующие обозначения: g — газовая (флюидная) фаза; I_1 — богатая водой жидкая фаза; I_2 — богатая гостем жидкая фаза; i_h — льды; s — твердая фаза гостя; α, β, γ — газовые гидраты на основе каркасов льдов I_h , II и I_c ; h_i — газовые гидраты на основе полиэдрических каркасов (нумерация гидратов дается в порядке повышения давления, при котором они образуются). Некоторые кристаллографические данные для рассматриваемых гидратов приведены в табл. 2, координаты квадрупольных точек — в табл. 3.

Системы водород-, гелий-, неон—вода

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные по фазовым диаграммам систем вода—гелий, —неон и —водород приведены на рис. 1 и 2. Первоначальный участок кривой $I_1\alpha g$ соответствует во всех трех случаях разложению твердых растворов указанных газов во льду I_h [33, 34], что выражается в незначительном повышении температуры разложения твердого раствора по сравнению с кривой плавления льда. Согласно данным [35], при температуре, близкой к 0°C , и при давлении 300 бар растворимость гелия, водорода и неона во льду составляет соответственно 2; 0,64; 0,9 от их растворимости в жидкой воде при близких условиях. Максимальное повышение температуры разложения твердого раствора газовых гидратов по сравнению со льдом (4°C при 1800 бар) наблюдается в случае гелия, что соответствует данным о его максимальной растворимости.

В работе [34] на основании анализа фазовых диаграмм сделан вывод о том, что в интервале давлений 1—3,6 кбар для водорода и 1,9—3,7 кбар для неона в системах H_2 — H_2O и He — H_2O существуют гидраты с классическими полиэдрическими структурами, причем весьма вероятно наличие области твердых растворов этих гидратов (кривые I_1h_1g), связанное с многократным заполнением полостей молекулами гостя. (В случае гелия существование такой области окончательно не доказано.)

Таблица 2

Структурная информация о исследованных к настоящему времени гидратах высокого давления

Система, тип решетки, стехиометрия	Давление и температура	Параметры ячейки, Å (симметрия)	Модуль всестороннего сжатия V_0 ^{п)}	$k_{уп}$ ^{м)}	Ссылки
CH ₄ / H ₂ O, KC-II ^{а)}	2,5 кбар, к.т. ^{к)}	$a = 17,158$		0,646 ^{н)}	[57]
CH ₄ / H ₂ O, KC-I			74 кбар		[60]
CH ₄ / H ₂ O, KC-I	2,6 кбар, к.т.	$a = 11,88$	28 кбар	0,656 ^{н)}	[55]
CH ₄ / H ₂ O, GC-III	17,1 кбар, к.т.	$a = 11,7911, c = 9,9210$		0,778 ^{о)}	[58]
CH ₄ / H ₂ O, GC-III	8 кбар, к.т.	$a = 12,004, c = 10,046$	98 кбар	0,741 ^{о)}	[60]
CH ₄ / H ₂ O, GC-III	6 кбар, к.т.	$a = 11,980, c = 9,992$		0,748 ^{о)}	[57]
CH ₄ / H ₂ O, PC-II	48 кбар, к.т.	$a = 4,644, b = 7,967, c = 7,572$	250 кбар	0,946	[60]
CH ₄ / H ₂ O, PC-II, CH ₄ · 2H ₂ O	30 кбар, к.т.	$a = 4,7458, b = 8,0644, c = 7,8453$ (<i>Imcm</i>)	152 кбар	0,883	[51], [58]
He/D ₂ O, лед II, He · 6H ₂ O ^{б)}	<i>R</i> -3, для 2,75–5 кбар и 195–261 К $a/A = 12,744(5) - 0,0036(5)P/кбар + 0,0009(1)T/К$ $c/A = 6,166(5) - 0,0203(5)P/кбар + 0,0005(1)T/К$			0,835 ^{п)}	[37]
H ₂ /H ₂ O, KC-II, H ₂ · 2,2H ₂ O ^{в)}	2,2 кбар, 234 К	$a = 17,047$		0,651	[36]
D ₂ /D ₂ O, KC-II, H ₂ · 2,2H ₂ O ^{в)}	1,8 кбар, 220 К	$a = 17,083$			[36]
H ₂ /H ₂ O, лед II ^{г)}	21 кбар, 295 К	$a = 12,736, c = 5,968$ (<i>R</i> -3)		0,891	[40]
H ₂ /H ₂ O, лед I _с , H ₂ · H ₂ O	31 кбар, 295 К	$a = 6,434$ (<i>Fd3m</i>)		0,886	[40]
Ar/H ₂ O, KC-II	3 кбар, к.т.	$a = 17,128$			[50]
Ar/D ₂ O, KC-II, Ar · 4,47D ₂ O ^{д)}	3,4 кбар, к.т.	$a = 17,08$		0,694	[46]
Ar/D ₂ O, KC-II, Ar · 3,95D ₂ O ^{е)}	4,3 кбар, к.т.	$a = 16,97$		0,731	[46]
Ar/D ₂ O, GC-III, Ar · 3,78D ₂ O ^{ж)}	7,6 кбар, к.т.	$a = 11,98, c = 9,87$		0,761	[46]
Ar/D ₂ O, TC-IV ^{з)} , Ar · 3D ₂ O	9,2 кбар, к.т.	$a = 6,34, c = 10,61$ (<i>P4₂/mnm</i>)		0,804	[45]
Ar/H ₂ O, TC-IV ^{з)}	9 кбар, к.т.	$a = 6,362, c = 10,592$		0,800	[50]
Ar/H ₂ O, PC-III ^{и)}	21 кбар, к.т.	$a = 4,742, b = 7,973, c = 7,878$		0,896	[50]
SF ₆ /D ₂ O, KC-I, SF ₆ · 6,57D ₂ O ^{к)}	9,3 кбар, к.т.	$a = 11,98$		0,790	[76]
N ₂ /D ₂ O, KC-II, N ₂ · 5,49D ₂ O ^{л)}	1 кбар, 273 К	$a = 17,223$	93 кбар $K_0' = 21$	0,630	[73]
N ₂ / D ₂ O, KC-I, N ₂ · 5,51D ₂ O ^{а)}	1 кбар, 273 К	$a = 11,921$	79 кбар	0,643	[73]

а) Гидрат метастабилен. б) Заполнение позиций гелия варьируется от 45% при 2,75 кбар и 220 К до 95% при 4,76 кбар и 220 К. в) В большой полости 4 молекулы водорода, в малой — 2 молекулы водорода. г) Стехиометрия близка к H₂ · 6H₂O. д) В среднем 1,8 атома аргона в большой полости. е) В среднем 2,3 атома аргона в большой полости. ж) 5 атомов аргона в большой полости. з) Степень заполнения малых полостей SF₆ = 0,5. и) В среднем 1,17 молекулы азота в большой полости. к) к.т. — температура эксперимента близка к комнатной. л) Получены аппроксимацией данных по зависимости параметров ячейки от давления с помощью уравнения Бирча—Мурнагана $p = 1,5B_0[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}](1 - 0,75(4 - K_0')((V_0/V)^{2/3} - 1))$, в большинстве случаев K_0' принималось равным 4. м) В расчетах использованы следующие объемы молекул: H₂O — 19 Å³, CH₄ — 28,3 Å³, N₂ — 25,7 Å³, He — 11,5 Å³, H₂ — 10,5 Å³, Ar — 28,7 Å³, SF₆ — 61,1 Å³. н) По 1 молекуле гостя в полости. о) 5 молекул гостя в большой полости. п) 5 кбар, 261 К, стехиометрия He · 6H₂O. р) Структуры рассмотрены в тексте.

Положения квадруольных точек в системах гость—вода ^{а)}

He - H ₂ O	Ne - H ₂ O	Ar - H ₂ O	Kr - H ₂ O	Xe - H ₂ O
Q ₁ ^h , I ₁ αβg [34]	Q ₁ ^h , I ₁ αh ₁ g [34]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [5]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [5]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [5]
2,5 кбар, -19 °С	1,9 кбар, -17 °С	91,8 бар, -0,7 °С	13,5 бар, -0,1 °С	1,53 бар, 0 °С
Q ₄ , i _{VI} I ₁ βg [34]	Q ₂ ^h , I ₁ βh ₁ g [34]	Q ₁ ^h , I ₁ h ₁ h ₂ g [44]	Q ₁ ^h , I ₁ h ₁ h ₂ g [34]	Q ₃ , I ₁ h ₁ gs [52]
8,43 кбар, 15,1 °С	3,7 кбар, -14,7 °С	4,5 кбар, 32 °С	4,15 кбар, 46 °С	6,05 кбар, 77,3 °С
		Q ₂ ^h , I ₁ h ₂ h ₃ g [44]	Q ₃ , I ₁ h ₂ gs [34]	
		7,2 кбар, 31,5 °С	10,09 кбар, 58,5 °С	
		Q ₃ ^h , I ₁ h ₃ h ₄ g [44]	Q ₂ ^h , I ₁ h ₂ h ₃ g [34]	
		9,6 кбар, 37,5 °С	13,4 кбар, 60 °С	
		Q ₃ , I ₁ h ₄ gs [43]		
		20 кбар, 105 °С		
		Q ₄ , i _{VI} I ₁ h ₄ s [43]		
		29 кбар, 136 °С		
H ₂ -H ₂ O	CH ₄ -H ₂ O	C ₃ H ₈ -H ₂ O	N ₂ -H ₂ O	SF ₆ -H ₂ O
Q ₁ ^h , I ₁ αh ₁ g [34]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [5]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [5]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [5]	Q ₁ , i _{III} I ₁ h ₁ g [74]
1,0 кбар, -7,5 °С	25,1 бар, -0,2 °С	1,76 бар, 0 °С	142 бар, -1,3 °С	0,9 бар, 0 °С
Q ₂ ^h , I ₁ βh ₁ g [34]	Q ₁ ^h , I ₁ h ₁ h ₂ l ₂ [53]	Q ₂ , I ₁ h ₁ l ₂ g [5]	Q ₁ ^h , I ₁ h ₁ h ₂ g [69]	Q ₂ , I ₁ h ₁ l ₂ g [74]
3,6 кбар, 1 °С	6,2 кбар, 47,3 °С	5,52 бар, 5,7 °С	6,5 кбар, 41,5 °С	20,2 бар, 14 °С
Q ₃ ^h , I ₁ βγg [40]		Q ₁ ^h , I ₁ h ₁ h ₂ l ₂ [67]	Q ₂ ^h , I ₁ h ₂ h ₃ g [69]	Q ₁ ^h , I ₁ h ₁ h ₂ l ₂ [74]
25,5 кбар, 114 °С		1,45 кбар, 0,1 °С	12,5 кбар, 46,5 °С	330 бар, 15,2 °С
		Q ₂ ^h , I ₁ h ₂ l ₂ s [67]	Q ₄ , i _{VI} I ₁ h ₃ g [69]	Q ₃ , I ₁ h ₂ l ₂ s [74]
		6,45 кбар, 31,5 °С	15,25 кбар, 52,5 °С	1,01 кбар, 25,5 °С
				Q ₂ ^h , I ₁ h ₂ h ₃ s [74]
				1,32 кбар, 28,2 °С

^{а)} Q_i — квадруольные точки, связанные с появлением в системе новых фаз гостя или воды; Q_i^h - квадруольные точки, связанные с появлением в системе новых гидратных фаз.

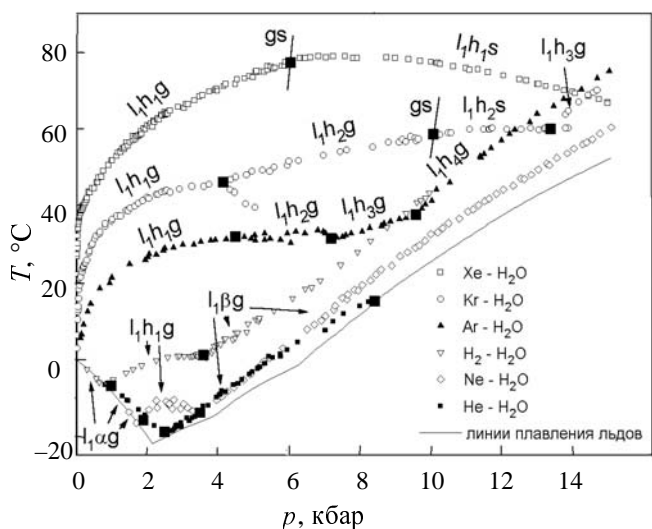


Рис. 1. Кривые разложения газовых гидратов в системах благородные газы, водород—вода при давлениях до 15 кбар.

Темные большие квадраты — квадруольные точки в соответствующих системах

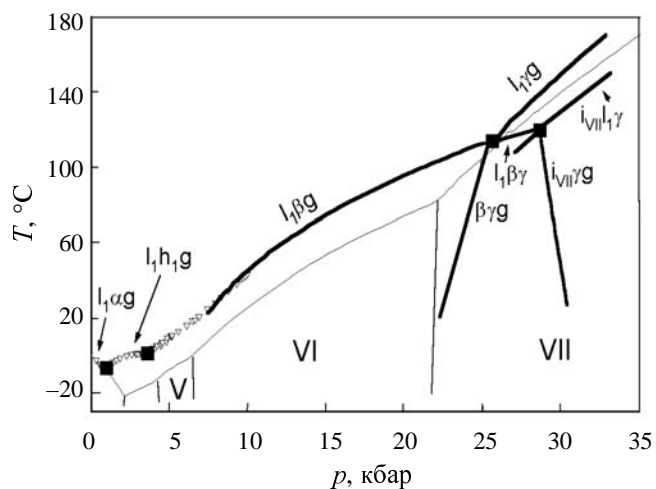


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы водород—вода.

∇ — данные [34], — данные [40]. Римскими цифрами обозначены области существования соответствующих льдов

Структурные исследования гидратов в системе водород—вода подтвердили это предположение: в работе [36] был действительно обнаружен клатратный гидрат водорода КС-II, в котором малые полости занимает кластер из двух, а большие полости — из четырех молекул водорода (фаза h_1).

Кривая $l_1\beta g$ для гелиевой системы, соответствующая разложению гидрата, пересекается с линией плавления льда при 8,5 кбар, при более высоких давлениях гидратообразование в этой системе, по всей вероятности, не осуществляется. Результаты нейтронографического исследования [37] показывают, что фаза β в этой системе соответствует структуре гидрата гелия на основе протонно-упорядоченного каркаса льда II. Проведенное уточнение структуры данного соединения указывает на его нестехиометрическую природу (см. табл. 2). Колебательный спектр гидрата гелия, исследованный методом неупругого рассеяния нейтронов [38, 39], выявил, что спектры газового гидрата и льда II практически не отличаются, это свидетельствует о слабом взаимодействии в гидратной системе гость—хозяин.

Кривая $l_1\beta g$ для системы водород—вода, как и в случае гелиевой системы, соответствует разложению гидрата водорода на базе каркаса льда II [40, 41]. При давлении около 23 кбар в системе происходит образование новой фазы γ , которая, по данным авторов цитируемых работ, стабильна как минимум до 300 кбар. Рентгеноструктурное исследование монокристалла этого гидрата показало, что структура его водного каркаса соответствует кубическому льду I_c , в пустоты которого внедрены молекулы водорода. Данная структура обнаруживает несомненные аналогии со структурой льда VII, существующего при близких термобарических условиях и представляющего собой два взаимопроникающих, но не связанных между собой каркаса льда I_c . В гидрате водорода молекулы H_2 занимают позиции, соответствующие атомам кислорода одной из подрешеток льда VII, причем для образования гидрата требуется заметно меньшее растяжение водородных связей (до 2,79 и 2,89 Å для газового гидрата и льда VII, соответственно).

Кривая $l_1\beta g$ в неоновой системе исследована до 15 кбар [33, 34]. Структурные исследования этого гидрата, насколько нам известно, не проводились, однако по аналогии с водородной и гелиевой системами с большой долей вероятности его также можно считать основанным на каркасе льда II.

Системы аргон-, криптон-, ксенон—вода

Кривые разложения указанных систем представлены на рис. 1. Из этих гидратных систем наиболее изучена система аргон—вода, ее фазовая диаграмма приведена на рис. 3. Кривые разложения гидратов аргона изучались в работах [11, 42, 43]. Результаты этих работ находятся в хорошем соответствии друг с другом.

В одной из наших последних работ [44] зафиксированы при комнатной температуре превращения h_1-h_2 и h_2-h_3 при 4,6 и 7,7 кбар, соответственно (для системы D_2O-Ar , по всей вероятности, эти данные относятся к линиям h_1h_2g и h_2h_3g). Давления переходов, полученные в других работах, близки к указанным. К настоящему времени нами проведено структурное исследование всех гидратов, образующихся в

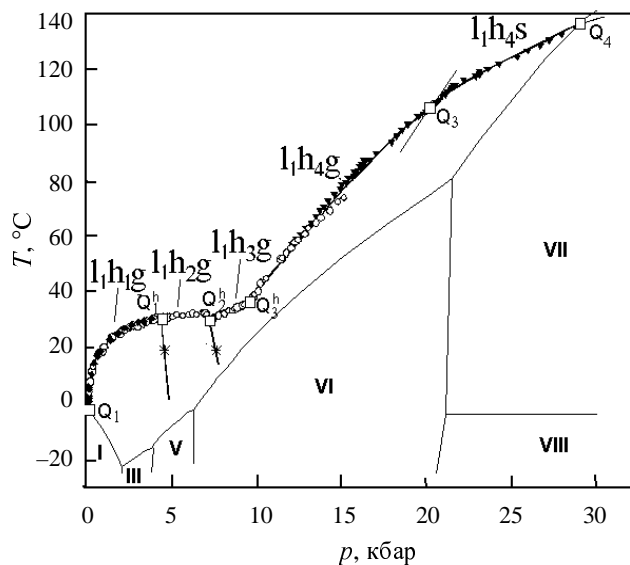


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы аргон—вода [11, 42, 43].

Сплошные ромбики — данные [11], светлые кружки — данные [42], сплошные треугольники — данные [43], звездочки — данные [44]. Римскими цифрами обозначены области существования соответствующих льдов

системе аргон—вода [44—46]. Гидрат h_1 , стабильный при давлениях до 4,6 кбар, имеет структуру КС-II, с ростом давления в большие полости этого гидрата включается более одного атома аргона.

Структура гидрата h_2 соответствует типу ГС-III с заполнением большой E -полости кластером из пяти атомов аргона, причем все межатомные расстояния в гидрате больше или приблизительно равны сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов.

Структура гидрата h_3 стала первым представителем нового структурного типа полиэдрических газовых гидратов [45]. Сохраняя обозначения и нумерацию гидратных каркасов, предложенную ранее в работах [1, 47], мы назвали ее тетрагональной структурой IV, ТС-IV. Водный каркас этой структуры был получен идеализацией структуры полуклатратного гидрата пинаколинового спирта [3]. Он построен из одного типа полиэдрических полостей (рис. 4) — так называемых четырнадцатигранников Уильямса [48], содержащих две четырехугольные грани, четыре шестиугольных грани и восемь пятиугольных граней. Интересно, что форма полости соответствует одному из заполняющих пространство полиэдров с наименьшим отношением площади поверхности к его объему [48]. Каркас можно рассматривать как АВ АВ... чередование одинаковых слоев полиэдров, развернутых друг относительно друга на 90° . Каждая полость содержит два атома аргона, расстояние между которыми 3,25 Å. Эта величина существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, однако анализ данных по сжимаемости атома чистого аргона [49] показывает, что подобное уменьшение длины межатомного контакта при высоких давлениях вполне возможно.

Наконец, структура гидрата аргона h_4 относится к новому льдоподобному структурному типу [50], недавно открытому для гидрата метана, существующего при высоких давлениях [51]. Более подробно эта структура

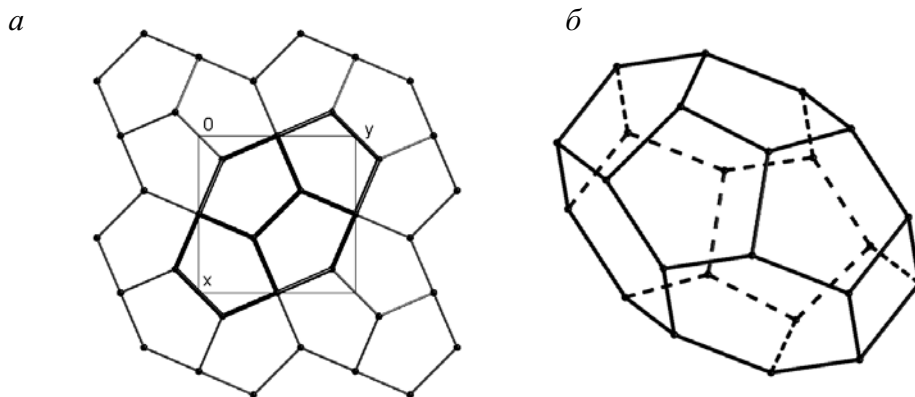


Рис. 4. Водный каркас тетрагональной структуры ТС-IV:

a — упаковка полостей в каркасе этой структуры, центры полостей, обозначенных тонкими линиями, находятся в $z = 0$, центр полости, обозначенной жирными линиями, — в $z = 0,5$; *б* — форма 14-гранной полости ТС-IV

обсуждается ниже в разделе, посвященном гидратам метана. При давлениях выше 61 кбар гидрат аргона h_4 разлагается (при комнатной температуре) на твердый аргон и лед VII [50].

Структурные исследования гидратов в системе криптон—вода не проводились, однако близость ван-дер-ваальсовых радиусов атомов аргона и криптона (1,9 и 2 Å соответственно, здесь и ниже значения ван-дер-ваальсовых радиусов приводятся в соответствии с [29]) позволяют отнести гидрат криптона h_2 к структуре ГС-III, а гидрат h_3 считать изоструктурным с гидратом h_4 аргона. Отметим, что гипотеза об образовании при высоких давлениях льдоподобных гидратов в аргоновой и криптоновой системах была впервые высказана в работе [33] на основе анализа топологии фазовых диаграмм в ряду изученных систем благородный газ—вода.

Фазовая диаграмма системы ксенон—вода исследована до 15 кбар [52] (см. рис. 1). До этого давления стабилен существующий при атмосферном давлении гидрат ксенона со структурой КС-I. Линия разложения этого гидрата состоит из двух монвариантных кривых (I_1h_1g и I_1h_1s), причем кривая I_1h_1g проходит через пологий максимум (6,8—9,5 кбар, 79,5 °C).

Системы углеводород (метан, этан, пропан)—вода

Фазовое состояние системы метан—вода изучалось в работах [11, 53, 54] при давлениях до 15 кбар (рис. 5). Выполненные при комнатной температуре структурные исследования и исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния относятся к существенно более широкому интервалу давлений (до 100 кбар) [51, 55—62], что позволяет достоверно установить последовательность изменения структуры в данной системе. При давлениях до 6,2 кбар в системе существует гидрат со структурой КС-I — гидрат h_1 (давление дано по координатам соответствующей квадрупольной точки). Надо сказать, что приводимые в разных работах давления перехода данного гидрата в следующую по давлению газогидратную фазу несколько различаются (для комнатной температуры от 8 до 11 кбар), что можно связать с отрицательным наклоном соответствующих монвариантных кривых h_1h_2 и h_1h_2g , а также с некоторым превышением давления,

необходимого для начала превращения, над равновесным. В работах [57, 59] сообщалось о существовании в интервале давлений 1—6 кбар (интервал дан по положению квадрупольных точек) гидрата метана КС-II, однако результаты последующих работ [61] показывают, что данный гидрат является метастабильным. При более высоких давлениях в системе существует гидрат h_2 со структурой ГС-III, разложению которого соответствует монвариантная кривая I_1h_2g на рис. 5 [57, 58]. Некоторые трудности с уточнением структуры данного гидрата как ГС-III [58, 61] следует, по всей видимости, связать с неопределенностью в локализации молекул метана в большой полости. При давлении около 20 кбар происходит фазовое превращение этого гидрата в гидрат с ранее неизвестной объемно-центрированной орторомбической элементарной ячейкой [58]. (Структура нового гидрата была определена в работе [51] и обозначена как ромбическая структура II, РС-II.) Оказалось, что структура этого гидрата обнаруживает явное сходство со структурой льда I_h . Обе структуры построены из складчатых слоев, образованных гексагональными кольцами в конформации «кресла» из водородно-связанных молекул

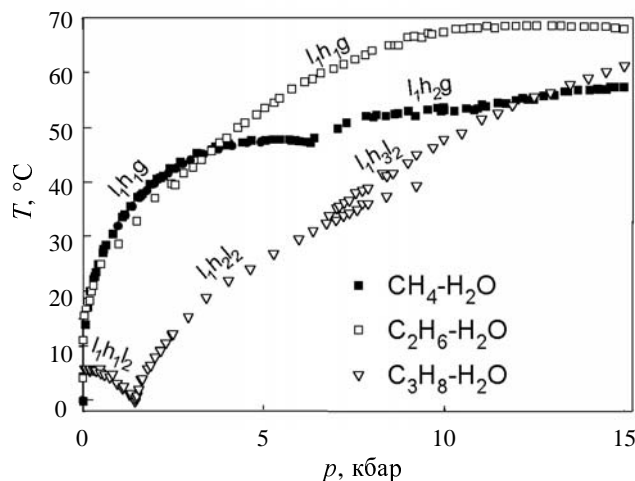


Рис. 5. Кривые разложения гидратов в системах вода—метан, этан, пропан

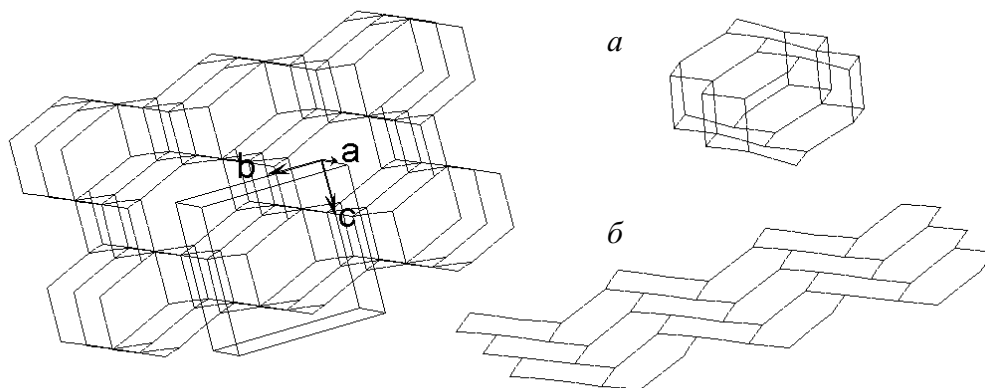


Рис. 6. Водный каркас РС-II (слева):

a — форма канала РС-II; *б* — складчатый гексагональный слой, образующий каркас РС-II

воды (рис. 6), а различие состоит только в способе связывания слоев в трехмерную решетку. Молекулы гостя располагаются в каналах сложной формы, идущих вдоль оси *a* (см. рис. 6). По данным [51], гидрат метана со структурой РС-II существует до давлений свыше 100 кбар.

Кривая разложения гидрата этана получена в работе [63] при давлениях до 4,8 кбар и при давлениях до 15 кбар (Ю.А. Дядин, неопубликованные данные, рис. 5). Как оказалось, во всем исследованном интервале давлений в системе этан—вода стабилен существующий и при атмосферном давлении гидрат КС-I. Кривая разложения гидрата этана проходит через пологий максимум при 68,6 °С и давлении 13 кбар. Как показали результаты работы [64], при давлениях, близких к атмосферному, этан может включаться в малые полости, однако степень заполнения их мала — не более 5%. Согласно результатам спектроскопического исследования [63], при высоких давлениях степень заполнения гидратной полости значительно возрастает, что несомненно стабилизирует гидрат и обеспечивает возможность его существования в столь широком интервале давлений. Схожая ситуация имеет место и для гидратов этилена и циклопропана, кривые разложения и спектры комбинационного рассеяния которых были исследованы при давлениях до 5 кбар в работах [65, 66].

Кривые разложения гидратов в системе пропан—вода исследованы до давления 15 кбар [67] (см. рис. 5). В системе $C_3H_8-H_2O$ в условиях до указанного давления существуют три гидрата. Любопытной ее особенностью является нулевой наклон одного из участков кривой разложения гидрата h_1 в этой системе (h_1h_2): в интервале давлений 5,5—300 бар температура разложения этого гидрата составляет $5,7 \pm 0,3$ °С. Достоверно известна только структура гидрата h_1 — она относится к типу КС-II. По данным авторов [68], нейтрограмме второго гидрата h_2 в этой системе наиболее вероятно соответствует искаженная структура КС-I (тетрагональное искажение с параметрами элементарной ячейки $a = 12,3$ Å, $c = 12,8$ Å). Струк-

ной ячейки $a = 12,3$ Å, $c = 12,8$ Å). Структура третьего гидрата h_3 в этой системе не изучалась.

Системы азот, гексафторид серы, тетрагидрофуран, диоксид углерода—вода

Фазовое состояние системы азот—вода изучалось в работах [11, 69, 70] (рис. 7). В областях, соответствующих разложению гидратов h_1 и h_2 , результаты цитированных работ находятся в удовлетворительном соответствии, однако гидрат h_3 в работе [70] не был обнаружен. Вероятнее всего, результаты работы [69] в данной области следует признать более достоверными, так как используемый в ней метод (дифференциально-термический анализ) более чувствителен, чем квази-

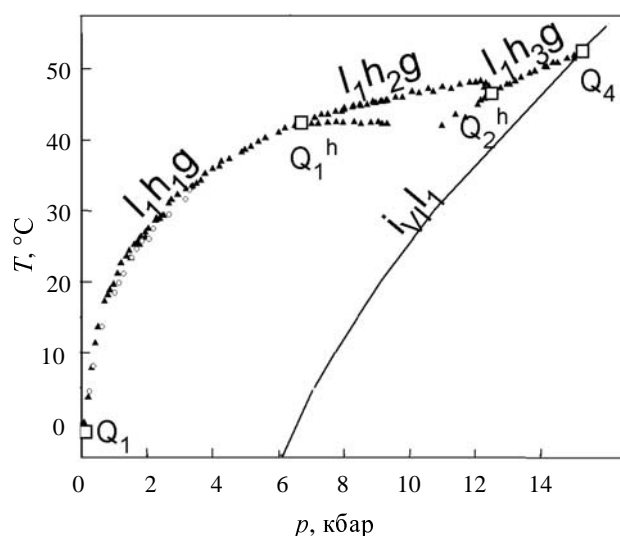


Рис. 7. Кривые разложения газовых гидратов в системе азот—вода.

Сплошные треугольники — данные [69], светлые кружки — данные [11]

изохорическое T, p -сканирование, использованное в работе [70]. Полученная по изменениям в спектре комбинационного рассеяния гидрата точка на линии h_1h_2g в рассматриваемой системе соответствует 8,4 кбар при 295 К [71]. Вопрос о существовании гидратов при более высоких давлениях (выше точки Q_2) следует считать открытым. Так, согласно [70], получить гидрат азота из льда и флюидной фазы при давлении 14 кбар не удается, однако и разложения полученного при более низких давлениях гидрата не наблюдается. Что касается информации о структуре фаз в системе азот—вода, то при высоких давлениях исследован только гидрат h_1 [72, 73], относящийся к КС-II. В работе [72] впервые показана возможность многократного заполнения больших полостей молекулами гостя при повышенных давлениях. Другой существенный результат, полученный авторами [72], — обнаружение в области стабильности гидрата h_1 метастабильного гидрата КС-I, образование которого вероятно более благоприятно кинетически. Хотелось бы отметить несомненное топологическое сходство фазовых диаграмм систем азот—вода и аргон—вода. С учетом близости размеров гостевых молекул в этих системах (диаметр атомов аргона 3,6 Å, максимальный размер молекулы азота 4,1 Å) можно ожидать, что структуры соответствующих фаз в них также подобны.

Топологически система гексафторид серы—вода [74] (рис. 8) имеет много общего с системой пропан—вода (ср. с рис. 5). Гидрат h_1 в системе с гексафтори-

дом серы относится к структурному типу КС-II. Гидрат h_2 имеет структуру КС-I, в которой молекулы гексафторида серы заполняют только большие полости [46, 75]. Совершенно неожиданной оказалась структура гидрата h_3 [46, 76]. Этот гидрат также имеет структуру КС-I, однако малые гидратные полости частично заполнены молекулами гостя. Таким образом, в системе SF_6-H_2O имеет место фазовое превращение, связанное с индуцированным давлением, возникающим в результате скачкообразного заполнения малых полостей структуры, которые при более низких давлениях оставались вакантными. Других подобных примеров нам в настоящее время не известно.

Фазовая диаграмма системы тетрагидрофуран—вода при давлениях до 9 кбар весьма подробно рассмотрена в работах [12, 13]. В системе в различных интервалах давлений существуют три гидрата h_1, h_2 и h_3 . Структуры гидратов h_1 и h_2 известны [12, 13, 77] — КС-II и КС-I, соответственно. Здесь будут рассмотрены только некоторые новые данные по этой системе [78, 79]. Наиболее важным дополнением можно считать обнаружение верхней по давлению границы существования гидрата h_3 при давлениях около 30 кбар. При комнатной и более низких температурах разложение гидрата сильно заторможено, так при 20 °С гидрат разлагается в интервале 30—43 кбар, при более низких температурах этот интервал сильно расширяется. Протяженность фазового перехода по давлению —

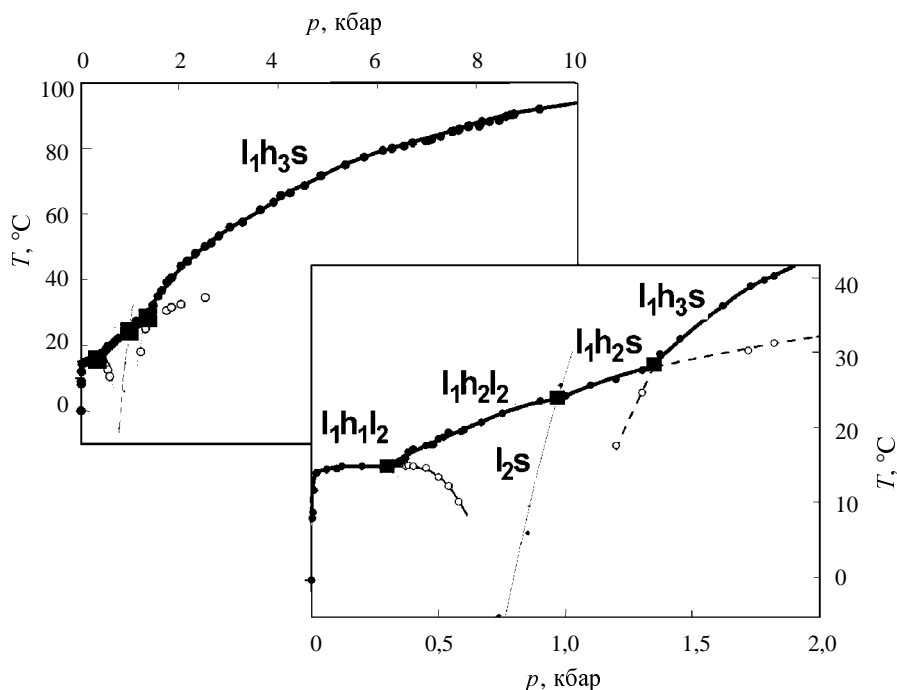


Рис. 8. Кривые разложения газовых гидратов в системе гексафторид серы—вода.

Тонкие линии — кривые плавления гексафторида серы, темные кружки — экспериментальные точки, светлые кружки — экспериментальные точки, полученные на метастабильных продолжениях равновесных кривых. Темные большие квадраты — квадрупольные точки

эффект чисто кинетический, поскольку сосуществование гидрата и продуктов его разложения (твердый тетрагидрофуран и лед) термодинамически возможно только на кривой в T, p -плоскости, т.е. в точке при изотермическом сжатии. Вероятным представляется близость природы такого поведения гидрата тетрагидрофурана с явлениями, обнаруженными при исследовании процессов изотермического сжатия льда I_h [80, 81]. При достаточно высокой температуре превращения, происходящие при изотермическом сжатии, соответствуют термодинамически равновесным процессам (в нашем случае — разложение гидрата на твердый тетрагидрофуран и лед). При понижении температуры уменьшение амплитуды тепловых колебаний молекул воды приводит к невозможности протекания контролируемого термодинамикой фазового превращения, и фаза остается в метастабильном состоянии вплоть до потери механической устойчивости (аморфизации). Не исключено, что для гидрата метана h_3 , разложения которого не наблюдалось до давлений 100 кбар, имеет место сходная ситуация.

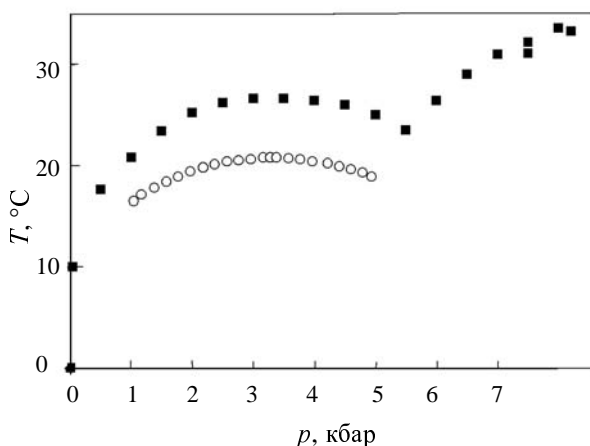


Рис. 9. Кривые разложения гидратов КС-I в системе диоксид углерода—вода.

■ — данные [68], ○ — данные [82]

Сведения по системе диоксид углерода—вода крайне ограничены. Опубликованы два независимо полученных набора экспериментальных данных по кривой разложения гидрата диоксида углерода КС-I (рис. 9) [68, 82]. Принимая во внимание, что в работе [82] кривая разложения гидрата исследовалась в равновесии с насыщенным водным раствором CO_2 (т.е. при его недостатке — количество диоксида углерода в системе недостаточно для перевода всей воды в гидрат), а авторы [68] имели дело со значительным избытком CO_2 , возможно два объяснения наблюдающегося расхождения данных (экспериментальные ошибки во внимание не принимаются): существование области твердых растворов диоксида углерода на основе каркаса КС-I и сосуществование в системе двух различных гидратов. Для прояснения реальной ситуации необходимы дополнительные исследования.

Двойные гидраты

Газовые гидраты, образованные молекулами гостей двух сортов, обычно называют двойными. Из-за экспериментальных сложностей исследования трехкомпонентных систем вода—гость1—гость2 информация по фазовым диаграммам подобных систем при высоких давлениях крайне ограничена. Насколько нам известно, структурных исследований двойных газовых гидратов при высоких давлениях до сих пор не предпринималось.

Как было показано в [83], заполнение вакантных малых полостей в гидратах КС-II, образованных тетрагидрофураном, пропаном, четыреххлористым углеродом и другими соединениями с близким размером молекул, приводит к существенному повышению их температуры разложения. Исследования температур разложения таких гидратов в широком интервале давлений [84, 85] показали, что стабилизация наиболее эффективным вспомогательным газом — ксеноном, обеспечивает максимальную среди известных газовых гидратов КС-II температуру разложения — более 124°C при 15 кбар (рис. 10). Уменьшение же объема молекулы вспомогательного газа приводит к система-

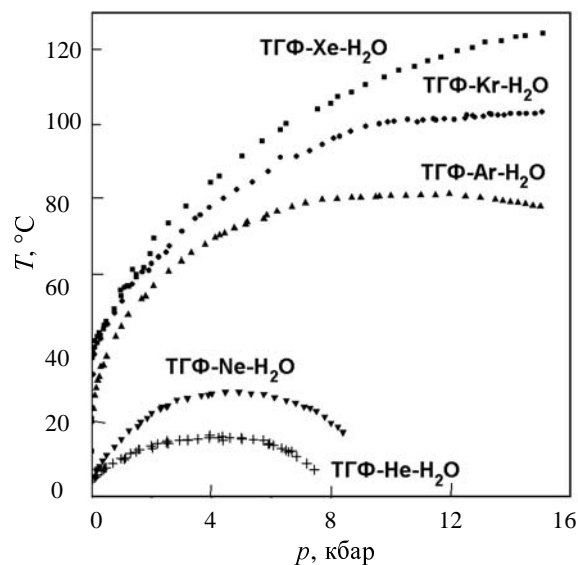


Рис. 10. Кривые разложения двойных гидратов тетрагидрофурана (ТГФ) КС-II с благородными газами

тическому понижению устойчивости двойного гидрата и уменьшению интервала давлений, в котором этот гидрат существует. Приведенные примеры наглядно иллюстрируют влияние фактора упаковки решетки на стабильность газовых гидратов при высоких давлениях.

Несколько более подробно исследованы системы пропан—метан—вода и этан—пропан—вода. При анализе фазовых диаграмм трехкомпонентных гидратообразующих систем вода—газ1(G_1)—газ2(G_2) с малорастворимыми в воде гостевыми компонентами было обнаружено [86], что изоконцентрато-изобарические сечения тройной системы (сечение АВ на рис. 11) являются для подобных систем характеристическими, т.е. позволяют судить о количестве образующихся в

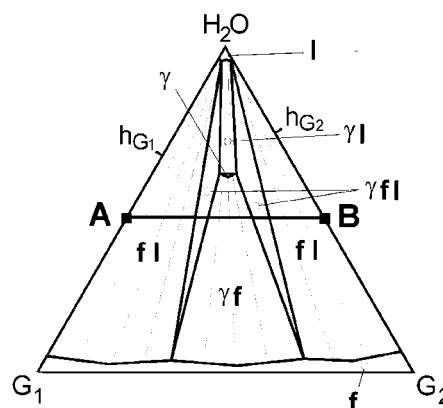


Рис. 11. Изотермическо-изобарическое сечение трехкомпонентной системы, в которой образуются двойные гидраты (фаза χ).

В бинарных системах образуются гидраты h_{G1} и h_{G2} ; I — богатая водой жидкая фаза, f — флюидная фаза (смесь газов). Линия АВ показывает положение характеристического изоконцентрато-изобарического сечения данной системы

системе соединений, их устойчивости и (в некоторых случаях) возможности образования твердых растворов на их основе. При исследовании соответствующих сечений фазовой диаграммы системы пропан—метан—вода [86] установлено, что при давлениях до 10 кбар в системе существует двойной гидрат КС-II. При давлениях до 9 кбар растворимость пропана в существующих при этих условиях гидратах метана пренебрежимо мала. При давлениях до 1,45 кбар в системе реализуется непрерывный ряд твердых растворов между гидратом пропана h_1 (КС-II) и двойным гидратом. В интервале давлений 1,5—3,4 кбар растворимость метана в гидрате h_2 мала, однако, при более высоких давлениях молекулы метана, по всей вероятности, включаются в полость этого гидрата, что приводит к его стабилизации. При термобарических условиях, при которых существует гидрат h_3 , в системе образуются два двойных гидрата — гидрат КС-II и гидрат со структурой h_2 .

В отличие от системы пропан—метан—вода, общая схема фазовых равновесий в системе этан—метан—вода при давлениях до 10 кбар не изменяется [87] и качественно соответствует диаграмме при низких давлениях [88].

Основные закономерности гидратообразования при высоких давлениях

Из-за рыхлости упаковки решетки многих клатратных гидратов и невысокой энергии связи молекул воды в гидратном каркасе (водородная связь) системы, в которых образуются газовые гидраты, весьма чувствительны к вариациям давления. Для конденсированных фаз вещества при невысоких давлениях вклад в свободную энергию $G = U - TS + pV$ последнего слагаемого невелик, однако, с повышением давления он становится все более и более значимым. Так, если при нормальных условиях энтальпия образования ΔH водородных связей воды составляет около 15 кДж/моль [24], а величина pV для 1 моль жидкой воды около 0,002 кДж/моль, то при 3 кбар и 191 К величина pV для льда II равна уже 1,3 кДж/моль. Таким образом, при давлениях в несколько килобар плотность упаковки кристаллической решетки гидрата становится существенным фактором, определяющим его стабильность. Этот вывод соответствует экспериментальным данным: для газовых гидратов с невысоким коэффициентом упаковки (гидраты пропана, тетрагидрофурана и т.д. [14, 15]) более плотноупакованная фаза появляется в системе уже при давлениях в 1—2 кбар. Из общих соображений понятно, что величина pV для данного соединения тем меньше, чем больше его коэффициент упаковки, что и обуславливает наблюдаемую тенденцию образования гидратов с более плотной упаковкой при повышении давления (табл. 2, рис. 12), даже если это и связано с формированием более напряженного водного каркаса.

Проанализируем качественно влияние давления на температуру разложения газовых гидратов. Гидрат начинает разлагаться, когда энергия процесса

гидрат \rightarrow вода (лед) + компонент 1 + компонент 2... становится меньше нуля: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + p\Delta V < 0$

. Фактором, вызывающим резкое повышение температуры разложения гидрата при низких давлениях (в случае, если среди продуктов разложения есть газ),

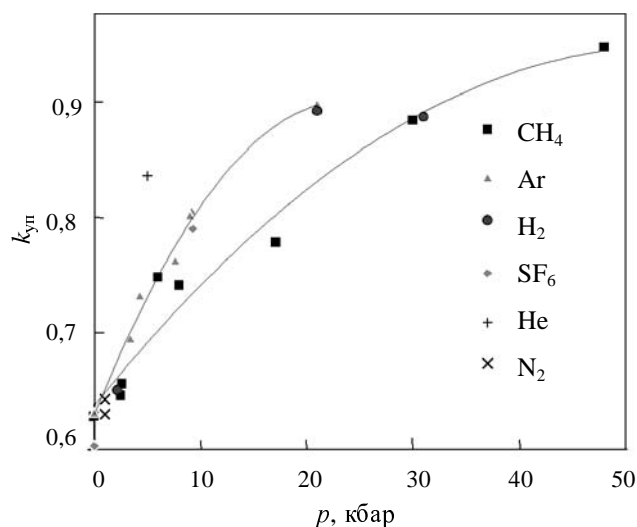


Рис. 12. Зависимость коэффициента упаковки решетки газового гидрата от давления, при котором он существует.

Аппроксимирующие линии проведены для гидратов аргона и метана

является в первую очередь быстрое уменьшение энтропии процесса разложения ΔS гидрата по мере сжатия газовой фазы продукта.

Слагаемое $p\Delta V$ определяет различие в поведении гидратов в интервалах температур и давлений, где продукты их разложения — конденсированные фазы или продукты разложения близки по свойствам к конденсированным фазам. Для случая газообразных при нормальных условиях молекул гостя это слагаемое существенно при достаточно высоких давлениях (при низких давлениях абсолютная величина этого слагаемого велика, но мало различается для клатратов с различными гостями, а при высоких давлениях величина этого слагаемого существенна даже при небольших различиях в величине ΔU). В случае $\Delta V > 0$ (объем клатрата меньше объема конденсированных продуктов его разложения) повышение давления в соответствии с уравнением Клаузиуса—Клапейрона приводит к стабилизации клатратной фазы. Как правило, сжимаемость флюидной и жидкой фаз выше, чем конденсированной фазы [89], поэтому для большинства гидратов при некотором давлении величина ΔV становится равной и меньше нуля, что проявляется в виде максимума на кривой его разложения. Увеличение плотности упаковки гидрата приводит к смещению этого максимума в сторону более высоких температур и давлений. Такие максимумы наблюдаются на кривых разложения гидрата метана КС-I и гидрата этана. Тенденция к появлению максимума прослеживается на всех кривых разложения двойных гидратов (но в этом случае максимум уходит за пределы 15 кбар и находится при существенно более высоких температурах, чем для простых гидратов). Появление в системе твердых плотноупакованных фаз компонентов (льда либо твердого гидратообразователя) также приводит к появлению максимума на кривой разложения (например — система с ксеноном).

Приведенное выше качественное рассмотрение поведения гидратов при высоких давлениях (см. также

обсуждение в работах [14, 15]) основывается на определенной при нормальных условиях системе ван-дер-ваальсовых радиусов и с неизбежностью носит приближенный характер (использование системы ван-дер-ваальсовых радиусов при высоких давлениях имеет только иллюстративный смысл). Более корректное рассмотрение требует привлечения атом-атомных потенциалов и расчета минимума термодинамического потенциала, что выходит далеко за рамки качественных корреляций. Однако и в рамках простого подхода с использованием имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных удается построить достаточно стройную и логически взаимосвязанную картину гидратообразования в условиях высоких давлений.

Систематически проследить влияние давления на гидратообразование лучше всего можно на примере гидратных систем в ряду благородных газов. При низких давлениях гидраты в этих системах не образуются. В случае малых молекул гостя (гелий, неон) возможно растворение их во льду I_h с некоторой его стабилизацией, для более тяжелых благородных газов это скорее всего практически невозможно. В области давлений приблизительно до 10 кбар повышение давления приводит к образованию во всех рассматриваемых системах (за исключением, видимо, системы гелий—вода) одного или нескольких гидратов с классическими полиэдрическими структурами. При этих условиях реализуется набор структурных типов газовых гидратов (КС-I, КС-II и ГС-III), геометрия водородных связей в каркасах которых близка к существующей при сходных условиях в структурах льда (льды I_h , II, III, IX, IV) либо более благоприятна, а достаточно высокая плотность упаковки достигается за счет включения молекул гостя.

Адаптация структуры к повышению давления в этой области может происходить за счет уменьшения объема элементарной ячейки, заполнения частично оставшихся вакантными при более низких давлениях малых полостей структуры, включения дополнительных молекул гостя в большие полости КС-II и, наконец, за счет образования новой фазы. Первые два механизма являются общими для всех гидратов, а для гидрата ксенона КС-I, имеющего наиболее плотную упаковку при атмосферном давлении, они оказываются достаточными, чтобы обеспечить его существование в широком интервале давлений (включение двух атомов ксенона в полость КС-I представляется крайне маловероятным).

Возможность уплотнения структуры за счет включения дополнительных молекул гостя в большую полость КС-II впервые была обнаружена на примере гидрата азота, впоследствии аналогичный результат был получен для аргона и водорода. В случае аргона сравнение ван-дер-ваальсовых размеров атома (3,8 Å, для двух соприкасающихся атомов — 7,6 Å) со свободным диаметром H -полости КС-II (6,6 Å) показывает, что включение двух или трех атомов аргона требует энергетически невыгодного локального искажения полости и должно существенно менять подвижность молекул гостя. В принципе нельзя исключить возможного образования в этих гидратах сверхструктур за счет упорядочения в расположении больших полостей с разной степенью заполнения. Превращение гидрата аргона КС-II в гидрат ГС-III позволяет достичь прак-

тически той же плотности упаковки без значительного искажения каркаса ГС-III (близость коэффициентов упаковки для этих гидратов следует и из отсутствия излома на кривой разложения). Водные решетки структур КС-II и ГС-III построены из слоев одного типа [1], представляющих собой «этажи» из объединенных по граням пентагональных додекаэдров. Слои для КС-II и ГС-III чередуются как ABC... и AAA..., соответственно. Такие гексагональные «этажи» встречаются и в других газогидратных структурах, что несомненно объясняется выгодностью образования пентагонального додекаэдра из молекул воды. При превращении гидрата аргона КС-II в гидрат ГС-III вместо двух деформированных больших полостей КС-II с 2—3 атомами аргона в каждой образуется одна неискаженная большая E -полость ГС-III, заполненная кластером из пяти атомов аргона. Меньшая энергетическая выгодность каркаса ГС-III, связанная с наличием в нем четырехугольных граней, нивелируется отсутствием искажений каркаса. Дальнейшее уплотнение упаковки классических полиэдрических структур газовых гидратов в данной системе уже невозможно, поскольку в ГС-III достигнута весьма эффективная упаковка атомов аргона в большой полости, тогда как эффективность заполнения пространства малой полости атомом аргона невысока, а включение двух атомов аргона в малую полость требует значительного ее искажения (ван-дер-ваальсов диаметр атома аргона — 3,8 Å, свободный диаметр малой полости около 5,2 Å). Таким образом, дальнейшее повышение плотности упаковки требует образования гидратного каркаса, не содержащего пентагональных додекаэдров.

В тетрагональной структуре гидрата аргона h_3 достигается высокая плотность упаковки (отсутствие вакантных полостей, хорошее соответствие формы и размера гостя и полости), и в значительной степени сохраняется энергетически выгодное построение каркаса из полиэдров, содержащих пяти- и шестиугольные грани. В целом данная структура может рассматриваться как промежуточная между классическими полиэдрическими газогидратными структурами и плотнейшими льдоподобными структурами.

Образование полиэдрических гидратов гелия и неона представляется возможным только при заполнении обоих типов полостей каркаса кластером из нескольких атомов, как это экспериментально обнаружено для гидрата водорода КС-II. Дальнейшее повышение давления приводит к образованию в гелиевой, неоновой, аргоновой и криптоновой системах льдоподобных фаз высокого давления с наиболее плотноупакованными структурами, как это следует из наклона кривых разложения. Водородные связи между молекулами воды в гидратах этой группы могут быть существенно искажены как по валентному углу, так и по длине. Вполне понятно, что и в этом случае происходит отбор наиболее энергетически выгодных каркасов, обеспечивающих в то же время и достаточно плотную упаковку. Льдоподобные гидраты образуются либо на основе имеющих достаточно большие пустоты каркасов льдов высокого давления (гидраты гелия на базе льда II и водорода на базе льдов II и I_c), либо структура гидратного каркаса обнаруживает несомненное сходство с одной из модификаций льда (РС-II). В конечном счете в системах с аргоном и

гелием линии разложения льдоподобных гидратов пересекаются с линией плавления льда VII, что приводит к появлению верхней по давлению границы гидратообразования, выше которой в системе сосуществуют лед VII и твердый либо жидкий инертный газ (несомненно, что аналогичная ситуация имеет место и в других рассматриваемых системах). Следует отметить, что существование такой границы в ксеноновой, криптоновой и аргоновой системах не вызывает сомнения (для аргона она обнаружена экспериментально), но для гидратов гелия и неона можно представить ситуацию, аналогичную гидрату водорода, т.е. вероятно, что эти гидраты могут существовать до сверхвысоких давлений. Для более подробного обсуждения этого вопроса в настоящее время недостаточно экспериментальных данных.

Рассмотренная выше картина гидратообразования легко распространяется на другие молекулы гостя, относящиеся к первым трем группам. Устойчивость льдоподобных гидратов высокого давления на базе каркаса льда II, а также гидратов полиэдрических структур в ряду гелий—неон—водород возрастает с увеличением максимального размера молекулы-гостя (2,8; 3,0; 3,14 Å, соответственно). Размер молекулы водорода, видимо, является оптимальным для стабилизации льдоподобных структур, что и позволяет гидрату водорода существовать до давлений свыше 300 кбар. Дальнейшее увеличение размера молекулы-гостя (имеются экспериментальные данные по ряду аргон—криптон—метан с максимальными размерами 3,8; 4; 4,1 Å, соответственно) приводит к снижению стабильности льдоподобных гидратов. Последовательность смены структур полиэдрических гидратов в этом ряду, к которому в силу близких размеров молекул можно присоединить азот и кислород, должна быть также подобна, особенно если учесть существование стабильного гидрата ГС-III в метановой системе, а также обнаружение метастабильных гидратов КС-I в азотной системе и КС-II в метановой. Таким образом, образование гидратов ГС-III при давлениях порядка 8 кбар можно считать общей закономерностью для систем с максимальным размером молекулы-гостя около 4 Å и формой, не слишком отличающейся от сферической.

Увеличение размера молекул гостя, относящихся к третьей группе (ксенон, этан), приводит к образованию гидратов КС-I с высокой плотностью упаковки, позволяющей им существовать в весьма широком интервале давлений. Вопрос о возможности существования льдоподобных гидратов для этих молекул остается открытым.

Гидратообразование при высоких давлениях для систем с молекулами гостя, относящимися к четвертой и пятой группам, исследовано существенно хуже. При невысоких давлениях молекулы гостя, относящиеся к четвертой группе, образуют гидраты со структурой КС-II. Сделанное в работах [14, 15] предположение об образовании в этих системах при повышении давления гидратов КС-I находит подтверждение в имеющихся экспериментальных данных. Для систем с гексафторидом серы и тетрагидрофураном экспериментальной информации вполне достаточно, тогда как для гидрата пропана сведения об образовании искаженной структуры КС-I можно считать только пред-

варительными. Данные о других системах, к сожалению, отсутствуют.

Обнаруженное в системе гексафторид серы—вода фазовое превращение, связанное с индуцированием давления при заполнении малых полостей структуры КС-I молекулами гостя, представляет собой качественно новый способ адаптации гидратных структур к повышению давления. Однако эта система является на данный момент единственным подобным примером. Насколько указанная ситуация типична для подобных систем, сказать пока трудно. Существование льдоподобных гидратов молекул-гостей, относящихся к четвертой группе, из-за их большого размера, вероятно, невозможно. При достижении определенного давления эти системы клатратного типа должны распадаться на компоненты (как это наблюдается в системе тетрагидрофуран—вода), либо превращаться в гидраты неклатратного типа (в случае гидрофильных молекул гостя).

Как уже упоминалось выше, влияние фактора упаковки решетки на стабильность газовых гидратов наиболее наглядно прослеживается на примере двойных гидратов. Фактически в этом случае система получает дополнительную степень свободы для выбора наиболее энергетически выгодного состояния — возможность варьирования заполнения каждого типа полостей молекулами гостя различного сорта. Предельная ситуация, когда крупные молекулы заполняют только большие полости, а меньшие молекулы — только малые, является чисто умозрительной, особенно в случае не слишком сильно различающихся по размерам молекул-гостей, однако, тенденция к именно такому способу размещения молекул гостя не вызывает сомнения и вполне согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В целом в рамках концепции классических полиэдрических структур газовых гидратов (КС-I, КС-II и ГС-III) именно двойные гидраты имеют наибольшую плотность упаковки и, соответственно, высокую стабильность. Интервалы давлений и температур, в которых могут существовать многие двойные гидраты, являются рекордными для подобных соединений.

* * *

Выражаем признательность проф. В.И. Косякову и канд. хим. наук Т.В. Родионовой за доброжелательное обсуждение данного обзора при его подготовке и комментарии к нему.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН (№ 147).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Ж. структ. химии, 1987, т. 28, № 3, с. 75—116.
2. Jeffrey G.A. In: Inclusion Compounds. V. 1. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, MacNicol. London: Academic Press, 1984, p. 135.
3. Jeffrey G.A. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry. V. 6, Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, p. 757—789.
4. Mootz D., Staben D. J. Am. Chem. Soc., 1994, v. 116, p. 4141—4142.

5. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
6. *Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И.* Газовые гидраты, М.: Химия, 1980.
7. *Sloan E.D. Jr.* Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed. N.-Y.: Marcel Dekker, 1998.
8. *Lumine J.I., Stevenson D.J.* Astrophys. J. Suppl. Ser., 1985, v. 58, p. 493–531.
9. *Tamman G., Krige J.R.* Z. Anorg. Allg. Chem., 1925, v. 146, p. 179.
10. *Gough S.R., Davidson D.W.* Can. J. Phys., 1971, v. 49, p. 2691.
11. *Marschall D.R., Saito S.H., Kobayashi R.* AIChE J., 1964, v. 10, № 2, p. 202–205.
12. *Berkum J.G., Diepen G.A.M.* J. Chem. Thermodynamics, 1979, v. 11, p. 317–334.
13. *Ross R.G., Andersson P.* Can. J. Chem., 1982, v. 60, p. 881–892.
14. *Дядин Ю.А., Журко Ф.В., Бондарюк И.В.* Клатратные гидраты при высоких давлениях. Строение и стабильность. Препринт 87-12, ИНХ СО АН, Новосибирск, 1987.
15. *Dyadin Yu.A., Bondaryuk I.V., Zhurko F.V.* Clathrate hydrates at high pressures. in Inclusion Compounds. V. 5. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, MacNicol. Oxford: Oxford University Press, 1991, p. 213–275.
16. *Von Stackelberg M., Miller H.R.* Z. Elektrochem., 1954, Bd. 58, № 1, S. 25–39.
17. *Claussen W.F.* J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 259–260, 1425–1426.
18. *Pauling L., Marsh R.E.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1952, v. 38, p. 112.
19. *Ripmeester J.A., Tse J.S., Ratcliffe C.I., Powell B.M.* Nature, 1987, v. 325, № 6100, p. 135–136.
20. *Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Enright G.D., Ripmeester J.A.* Supramolecular Chemistry, 1997, v. 8, p. 173–176.
21. *Udachin K.A., Enright G.D., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A.,* J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, p. 11481–11486.
22. *Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A.* Angew. Chem. Int. Ed., 2001, Bd. 40, № 7, S. 1303–1305.
23. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. (Пер. с англ.) Л.: Гидрометеиздат, 1975.
24. *Jeffrey G.A.* An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997.
25. *Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F.* Nature, 1998, v. 39, p. 268–270.
26. *Suga H., Matsuo T., Yamamoto O.* Pure & Appl. Chem., 1992, v. 64, № 1, p. 17–26.
27. *Hirsch K.R., Hozappel W.B.* J. Chem. Phys., 1986, v. 84, № 5, p. 2771–2775.
28. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
29. *Бацанов С.С.* Ж. структ. химии, 1991, т. 36, с. 3015–3037.
30. *Косяков В.И., Полянская Т.М.* Там же, 1999, т. 40, № 2, с. 287–295.
31. *Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю.* Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991.
32. *Davidson D.W., Handa Y.P., Ripmeester J.A.* J. Phys. Chem., 1986, v. 90, № 24, p. 6549–6552.
33. *Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Aladko E.Ya., Mikina T.V., Komarov V.Yu.* Mendeleev Commun., 1999, p. 209–210.
34. *Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Микина Т.В., Комаров В.Ю., Грачев Е.В.* Ж. структ. химии, 1999, т. 40, № 5, с. 974–980.
35. *Намиот А.Ю., Бухгалтер Е.В.* Там же, 1965, т. 6, с. 911–912.
36. *Mao W.L. e. a.* Science, 2002, v. 297, p. 2247–2249.
37. *Londono D., Finney J.L., Kuhs W.F.* J. Chem. Phys., 1992, v. 97, № 1, p. 547–552.
38. *Malenkov G.G., Natkaniec I., Smirnov L.S., Bobrowicz-Sarga L., Bragin S.I.* High Pressure Research, 1999, v. 16, p. 201–214.
39. *Dong S.L., Kolesnikov A.I., Li J.C.* Physica B, 1999, v. 263–264, p. 429–431.
40. *Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H.* Phys. Rev. Letters, 1993, v. 71, № 19, p. 3150–3153.
41. *Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H.* Chem. Phys. Lett., 1996, v. 257, p. 524–530.
42. *Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mirinski D.S., Mikina T.V., Starostina L.I.* Mendeleev Commun., 1997, p. 32–34.
43. *Lots H.T., Schouten J.A.* J. Chem. Phys., 1999, v. 111, № 22, p. 10242–10247.
44. *Манаков А.Ю., Воронин В.И., Курносоев А.В., Теплых А.Е., Ларионов Э.Г., Дядин Ю.А.* Докл. АН, 2001, т. 378, № 4, с. 503–506.
45. *Курносоев А.В., Манаков А.Ю., Комаров В.Ю., Воронин В.И., Теплых А.Е., Ларионов Э.Г., Дядин Ю.А.* Там же, 2001, т. 381, № 5, с. 649–651.
46. *Manakov A.Yu., Voronin V.I., Teplych A.E., Kurnosov A.V., Goryainov S.V., Ancharov A.I., Likchacheva A.Yu.* Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama, May 19–23, 2002, p. 630–635.
47. *Dyadin Yu.A., Belosludov V.R.* In: Comprehensive Supramolecular Chemistry. V. 6. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, p. 789–824.
48. *Williams R.E.* Science, 1968, v. 161, p. 276–277.
49. *Стушов С.М., Федосимов В.И., Макаренко И.Н.* Уравнение состояния и кристаллизации аргона. Препринт ИК АН СССР, Москва, 1972.
50. *Hirai H., Uchihara Y., Nishimura Y., Kawamura T., Yamamoto Y., Yagi T.* J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 11089–11092.
51. *Loveday J.S., Nemes R.J., Guthrie M., Klug D.D., Tse J.S.* Phys. Rev. Lett., 2001, v. 87, № 21, p. 215501 1-4.
52. *Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mirinski D.S., Mikina T.V., Aladko E.Ya., Starostina L.I.* J. Incl. Phenom., 1997, v. 28, p. 271–285.
53. *Dyadin Yu.A., Aladko E.Ya., Larionov E.G.* Mendeleev Commun., 1997, p. 34–35.
54. *Nakano S., Moritoki M., Ohgaki K.* J. Chem. Eng. Data., 1999, v. 44, p. 254–257.
55. *Hirai H. e. a.* J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, p. 1429–1433.
56. *Hirai H. e. a.* Chem. Phys. Lett., 2000, v. 325, p. 490–498.

57. Chou I-Ming, Sharma A., Burruss R.C. *e. a.* PNAS, 2000, v. 97, № 25, p. 13484–13487.
58. Loveday J.S., Nelmes R.J., Guthrie M. *e. a.* Nature, 2001, v. 410, p. 661–663.
59. Chou I-Ming, Sharma A., Burruss R.C. *e. a.* J. Phys. Chem. A, 2001, v. 105, p. 4664–4668.
60. Hirai H. *e. a.* J. Chem. Phys., 2001, v. 115, № 15, p. 7066–7070.
61. Loveday J.S., Nelmes R.J., Guthrie M. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 350, p. 459–465.
62. Shimizu H., Kumazaki T., Kume T., Sasaki S. J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 30–33.
63. Morita K., Nakano S., Ohgaki K. Fluid Phase Equilibria, 2000, v. 169, p. 167–175.
64. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama. May 19–23, 2002, p. 604–607.
65. Sugahara T., Morita K., Ohgaki K. Chem. Eng. Sci., 2000, v. 55, p. 1–6.
66. Suzuki M., Tanaka Y., Sugahara T., Ohgaki K. Ibid., 2001, v. 56, p. 2063–2067.
67. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Журко Ф.В. Докл. АН, 2001, т. 376, № 4, с. 497–500.
68. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu. Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama. May 19–23, 2002, p. 590–594.
69. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Журко Ф.В. Докл. АН, 2001, т. 378, № 5, с. 653–655.
70. Hinsberg M.G.E., Schouten J. Proc. of the joint AIRAPT and APS conference. Colorado, June 28–July 2, 1993 (published by AIP Press, N.-Y., 1994), p. 271–274.
71. Hinsberg M.G.E., Scheerboom M.I.M., Schouten J. J. Chem. Phys., 1993, v. 99, № 1, p. 752–754.
72. Kuhs W.F., Chazallon B., Radaelli P.G., Pauer F. J. Incl. Phenom., 1997, v. 29, p. 65–77.
73. Chazallon B., Kuhs W.F. J. Chem. Phys., 2002, v. 117, № 1, p. 308–320.
74. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Kurnosov A.V. *e. a.* J. Incl. Phenom., 2002, v. 42, p. 213–218.
75. Manakov A.Yu., Larionov E.G., Ancharov A.I., Mirinskii D.S. *e. a.* Mendeleev Commun., 2000, p. 235–236.
76. Курносов А.В., Манаков А.Ю., Воронин В.И., Теплых А.Е., Дядин Ю.А. Ж. структ. химии, 2002, т. 43, № 4, с. 737–740.
77. Zakrzewski M., Klug D.D., Ripmeester J.A. J. Incl. Phenom., 1994, v. 17, p. 237–247.
78. Manakov A.Yu., Goryainov S.V., Likhacheva A.Yu., Fursenko B.A., Dyadin Yu.A., Kurnosov A.V. Mendeleev Commun., 2000, p. 80–82.
79. Manakov A.Yu., Goryainov S.V., Kurnosov A.V., Likhacheva A.Yu., Dyadin Yu.A. J. Phys. Chem. (в печати).
80. Mishima O. Nature, 1996, v. 384, p. 546.
81. Tse J.S. *e. a.* Nature, 1999, v. 400, p. 647.
82. Nakano S., Moritoki M., Ohgaki K. J. Chem. Eng. Data, 1998, v. 43, p. 807–810.
83. Glew D.N., Mak H.D., Rath N.S. In: Hydrogen-Bonded Solvent Systems, Proc. of a Symposium on Equilibria and Reaction Kinetics in Hydrogen-Bonded Solvent Systems. London: University of Newcastle upon Tyne. 10–12 January 1968, p. 195–210.
84. Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Дядин Ю.А. Ж. структ. химии, 2000, т. 41, № 3, с. 581–589.
85. Ларионов Э.Г., Журко Ф.В., Дядин Ю.А. Там же, 2002, т. 43, № 6, с. 1063–1067.
86. Aladko E.Ya., Dyadin Yu.A., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Larionov E.G. Journal of Supramolecular Chemistry (в печати).
87. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Журко Ф.В., Микина Т.В., Манаков А.Ю. Тез. Росс. конф. «Газовые гидраты в экосистеме Земли 2003», Новосибирск, 27–29 января 2003 г., с. 35.
88. Ballard A.L., Sloan E.D. Chem. Eng. Science, 2001, v. 56, p. 6883–6895.
89. Isaacs N.S. Liquid phase high-pressure chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 1981.