

Некоторые специальные аспекты токсикологии отравляющих веществ

УДК 661.718.1 : 623.445.7

Изучение равновесий в водных растворах зомана в целях повышения эффективности его дегазации

Доктор технических наук, профессор **Н. С. Антонов**

Запасы химического оружия, накопленные в СССР и по наследству доставшиеся России, подлежат уничтожению согласно Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия (принята Государственной Думой 31.10.1997). В составе этих запасов есть немалая доля боеприпасов, снаряженных зоманом. Зоман, или фторангидрид пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты, является одним из наиболее опасных на сегодняшний день токсичных веществ. При боевом применении или авариях с выбросом в окружающую среду зоман вызывает весьма стойкое заражение техники, оборудования, транспортных средств, строений, дорог и местности. Ликвидация последствий такого заражения требует проведения широкомасштабного объема дегазационных работ с большими затратами труда, материалов и времени. Полувековой опыт разработки и совершенствования дегазирующих растворов (рецептур) свидетельствует о невозможности нахождения простейших решений при разработке промышленной технологии обезвреживания разнообразных химических боеприпасов и нейтрализации токсического действия больших количеств отравляющих веществ на создаваемых для этих целей предприятиях.

Зоман оказался в распоряжении союзников в качестве трофея в войне с Германией (1941—1945 гг.). В связи с угрозой его возможного применения в химической войне в короткие сроки были разработаны и приняты на снабжение Советской армии новые, дополнительно к имевшим-

ся, средства защиты от фосфорорганических отравляющих веществ, в том числе и от зомана. Для дегазации вооружения и боевой техники в Советской армии был принят на снабжение новый дегазирующий раствор, представляющий собой раствор едкого натра и моноэтаноламина в аммиачной воде. Этот раствор, как и разработанные в более позднее время дегазирующие растворы, не обеспечивает полного химического разложения зомана. На объектах после их дегазации всегда сохраняются некоторые количества непрореагировавшего зомана. Однако этих количеств оказывается достаточно, чтобы создавать проблемы по обеспечению безопасной эксплуатации обработанных объектов в течение последующих дней, если дегазация осуществлялась в летнее время, а в зимний период эти сроки удлиняются до нескольких недель и даже месяцев. Сказанное можно проиллюстрировать следующими фактами из практики автора.

В конце 1950-х годов была освоена и внедрена в практику проведения испытательных работ ферментная (холинэстеразная) методика количественного определения субмикроколичеств отравляющих веществ нервно-паралитического действия. После этого были скорректированы параметры режима дегазации лицевых частей противогазов, зараженных каплями зомана, путем кипячения их в войсковой бучильной установке БУ-4. Результаты анализов остаточных количеств зомана в резине лицевых частей зараженных противогазов показали, что эффективное разложение (гидролиз) зомана происходит лишь в течение

первого часа кипячения. В течение двух последующих часов кипячения содержание зомана в резине лицевых частей не снижалось. При ношении противогазов с лицевыми частями, прошедшими трехчасовое кипячение, отмечалось заражение вдыхаемого воздуха в концентрациях, несколько превышающих предельно допустимые. Дальнейшее увеличение продолжительности кипячения было бы бессмысленным. Так, в специально проведенном эксперименте зараженная зоманом лицевая часть противогаза оставалась в течение суток в кипящем растворе соды, однако даже в этом случае остаточные количества зомана были примерно такими же, как после трехчасового кипячения.

В ходе заводских испытаний нового танка производилось его заражение каплями зомана с последующей дегазацией средствами со штатной дегазирующей рецептурой. Эффективность дегазации этого танка была не выше и не ниже эффективности дегазации других объектов бронетанковой техники. Анализ результатов определения остаточных количеств зомана на поверхности танка, как и результаты определения концентраций паров зомана в атмосфере вблизи этих поверхностей позволил сделать заключение, что экипаж танка вне зараженной местности и при соблюдении некоторых правил безопасности может выполнять боевые задачи без противогазов.

Прошедший испытания танк требовалось вернуть заводу-изготовителю для последующей разборки и экспертизы степени износа и наличия повреждений в узлах и агрегатах. Естественно, эту работу намечалось проводить в закрытом помещении. В этих условиях танк мог стать источником опасного для персонала заражения воздуха. Поэтому было решено провести дополнительную дегазацию танка наиболее эффективными способами. Танк несколько раз обрабатывался подогретыми водными растворами щелочи, обдувался горячей струей воздуха от авиационного турбореактивного двигателя. В результате этих обработок выгорело и/или разрушилось лакокрасочное покрытие, однако следовые количества паров зомана в воздухе около танка все же фиксировались с помощью высокочувствительных методов индикации [1].

Вышеперечисленные факты свидетельствуют о необходимости а) выяснения причин подобных явлений, б) поисков путей ликвидации стойкого заражения зоманом.

Щелочные дегазирующие растворы и препараты (химикаты) для их приготовления продолжают оставаться на снабжении Российской армии. Вряд

ли такие растворы окажутся пригодными для нейтрализации больших количеств зомана, имея в виду ожидаемые объемы отходов, содержащих это отравляющее вещество в концентрациях порогового уровня. Однако водные растворы щелочей могут найти применение при проведении вспомогательных операций.

Прежде всего щелочные растворы могут использоваться при ликвидации аварий с выбросом больших количеств зомана. Кроме того, эти растворы можно использовать для дегазации корпусов боеприпасов, у которых обнаружилась течь отравляющего вещества через неплотности, возникшие в результате коррозии. Одновременно может потребоваться дегазация укупорки, транспортно-разгрузочных средств и механизма для осуществления погрузочно-разгрузочных работ. Проведение ремонтных и профилактических работ на технологическом оборудовании также может потребовать использования щелочных дегазирующих растворов. В качестве одной из мер безопасности представляется целесообразным протирание поверхностей аппаратов и их оснастки, которые потенциально могут заражаться зоманом в штатных ситуациях, причем независимо от того, обнаружен или не обнаружен факт их заражения зоманом. Может оказаться полезной мойка стен, потолков и полов загазованных помещений растворами моющих средств и щелочи. Растворы с низкой концентрацией щелочи незаменимы при стирке и дегазации рабочей одежды персонала, а также средств защиты, изготовленных из прорезиненных тканей.

В связи с тем, что требования по обеспечению безопасности для людей и окружающей среды при ведении работ по уничтожению химического оружия существенно ужесточены [2], может возникнуть необходимость в корректировке составов дегазирующих растворов на основе щелочей.

Причиной недостаточно высокой эффективности дегазации щелочными растворами реальных объектов может являться способность жидких отравляющих веществ, в том числе и зомана, впитываться в лакокрасочные покрытия, резину, древесину и ткани. Также недостаточная эффективность дегазации может быть обусловлена медленным процессом диффузии зомана из толщи материалов к поверхностям и в дегазирующий раствор. Однако есть основания полагать, что впитывание зомана в лакокрасочные покрытия и другие материалы и последующая обратная диффузия не является единственной причиной сложностей, возникающих при попытках добиться 100%-го разложения этого отравляющего веществ-

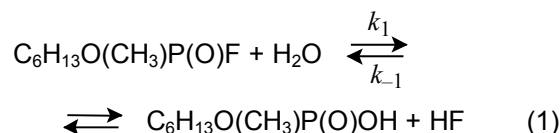
ва традиционными методами и средствами. Оказалось, что неполное разложение зомана имеет место и в случаях проведения реакции дегазации в гомогенных условиях. Следовательно, существует и другая причина обсуждаемого явления, которая обусловлена специфическими свойствами самого отравляющего вещества.

Более 40 лет тому назад были проведены обширные экспериментальные исследования кинетики гидролиза зомана в водных растворах различных веществ, включая едкий натр, фосфаты, бораты, силикаты и сульфиды в широком диапазоне pH реакционной среды.

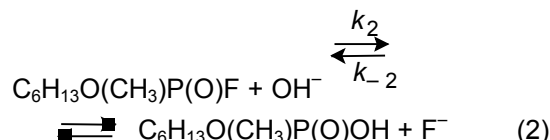
Все без исключения полученные экспериментальные данные находились в противоречии с утвердившимися к тому времени и сохраняющимися до сих пор представлениями о необратимости реакции гидролиза зомана. Наблюдаемая степень гидролиза зомана могла превышать рубеж в 99,9%, но ни в одном из экспериментов эта реакция не доходила до конца. В то же время, согласно современным взглядам, все реакции, которые не идут до конца, за крайне редкими исключениями, являются обратимыми [3]. Таким образом, реакцию гидролиза зомана также можно считать обратимой. В пользу сделанного вывода говорит следующий факт. При растворении в воде дифторметилфосфоновой кислоты происходит замещение гидроксильной группой лишь одного атома фтора, а замещение второго атома оказывается возможным только при кипячении разбавленных растворов этого вещества в присутствии сильных щелочей [4]. Как при гидролизе зомана, так и при гидролизе дифторметилфосфоновой кислоты обнаруживаются специфические свойства фторсодержащих соединений.

Если бы реакция гидролиза зомана была необратимой, то в эксперименте, проведенном при постоянном значении pH, изменение концентраций зомана в реакционной среде во времени находилось бы в соответствии с экспоненциальным законом. Однако при проведении эксперимента наблюдалось иное — концентрации зомана всегда отличались от предсказываемых согласно экспоненте, причем всегда только в большую сторону.

Установлено, что гидролиз зомана протекает по двум основным направлениям. В нейтральной и слабокислой среде гидролиз зомана происходит за счет химического взаимодействия между молекулами вещества и воды:



в то время как в щелочной среде эта реакция идет в результате воздействия гидроксид-иона на атом фосфора:



Приведенные реакции (1) и (2) не являются изолированными; они протекают в единой реакционной среде, являются параллельными конкурирующими реакциями. За атаку по атому фосфора могут конкурировать и гидроксид-ионы, и молекулы воды. Количества пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты, образующиеся в результате протекания реакций (1) и (2), суммируются и в этой обобщенной концентрации оказывают влияние на скорости обратных реакций (1) и (2). Соотношение между концентрациями фтористоводородной кислоты и фторид-иона в реакционной смеси не зависит от скоростей их образования по реакциям (1) и (2) соответственно, а определяется исключительно значениями pH реакционной среды и константы диссоциации фтористоводородной кислоты. Фторид-ионы, образующиеся по реакции (2), взаимодействуя с ионами водорода, образуют фтористоводородную кислоту и тем самым оказывают влияние на скорость обратной реакции (1). В свою очередь фтористоводородная кислота, образующаяся по реакции (1), в реакционной среде диссоциирует с образованием фторид-иона, участвующего в обратной реакции (2).

Исходя из изложенного и полагая, что обе частные реакции гидролиза зомана являются обратимыми, в соответствии с законом действующих масс дифференциальное уравнение кинетической кривой совокупного процесса гидролиза зомана может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dC}{dt} = -(k_1 + k_2[\text{OH}^-])C + k_{-1}[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OH}][\text{HF}] + k_{-2}[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OH}][\text{F}^-] \quad (3)$$

где: C — текущее значение концентрации зомана, моль/л; k_1 , k_{-1} и k_2 , k_{-2} соответственно константы скоростей прямой и обратной реакций (1) и (2); τ — время.

При решении дифференциального уравнения (3) текущие значения концентраций продуктов гидролиза необходимо выразить через соответствующие значения концентрации зомана. С этой целью применяется закон сохранения материи, согласно которому сумма концентраций всех участвующих в реакциях (1) и (2) фосфорсодержащих веществ и частиц равна исходной концентрации зомана C_0 :

$$[C_6H_{13}O(CH_3)P(O)OH] + [C_6H_{13}O(CH_3)P(O)O^-] + C = C_0 \quad (4)$$

где $[C_6H_{13}O(CH_3)P(O)O^-]$ — концентрация аниона, являющегося продуктом электролитической диссоциации кислого пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты.

Соответственно, сумма концентраций фтористоводородной кислоты, фторид-иона и зомана также равна исходной концентрации зомана C_0 :

$$[HF] + [F^-] + C = C_0 \quad (5)$$

Используя выражение для константы диссоциации пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты (кислого эфира) $K_{кэ}$

$$K_{кэ} = \frac{[H^+][C_6H_{13}O(CH_3)P(O)O^-]}{[C_6H_{13}O(CH_3)P(O)OH]} \quad (6)$$

а также выражение константы диссоциации фтористоводородной кислоты K_{HF}

$$K_{HF} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \quad (7)$$

с учетом уравнений (4) и (5) находим зависимости для текущих значений концентраций продуктов гидролиза зомана соответственно:

$$[C_6H_{13}O(CH_3)P(O)OH] = \frac{C_0 - C}{1 + \frac{K_{кэ}}{[H^+]}} \quad (8)$$

$$[HF] = \frac{C_0 - C}{1 + \frac{K_{HF}}{[H^+]}} \quad (9)$$

$$[F^-] = \frac{C_0 - C}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HF}}} \quad (10)$$

После подстановки зависимостей (8), (9) и (10) в исходное дифференциальное уравнение кинетической кривой (3) получим:

$$\frac{dC}{d\tau} = -(k_1 + k_2[OH^-])C + k_3(C_0 - C)^2 \quad (11)$$

$$\text{где } k_3 = \frac{1}{1 + \frac{K_{кэ}}{[H^+]}} \left(\frac{k_{-1}}{1 + \frac{K_{HF}}{[H^+]}} + \frac{k_{-2}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HF}}} \right)$$

Решение дифференциального уравнения (11) при $C = C_0$, когда $\tau = 0$ и $pH = \text{const}$, имеет вид:

$$C = \frac{\alpha_2(C_0 - \alpha_1) - \alpha_1(C_0 - \alpha_2)/k_3(\alpha_2 - \alpha_1)\tau}{C_0 - \alpha_1 - (C_0 - \alpha_2)/k_3(\alpha_2 - \alpha_1)\tau} \quad (12)$$

где α_1 и α_2 соответственно равны:

$$\alpha_{1(\alpha_2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{k_1 + k_2[OH^-]}{k_3} + 2C_0 \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{k_1 + k_2[OH^-]}{k_3} + 2C_0 \right)^2 - C_0^2} \quad (13)$$

Так как разность $(\alpha_2 - \alpha_1)$ согласно уравнению (13) меньше нуля, то при бесконечном увеличении продолжительности реакции гидролиза ($\tau \rightarrow \infty$) концентрация зомана в реакционной смеси приближается к некоторому предельному значению — к стационарной (равновесной) концентрации C_c , численно равной α_2 .

В свою очередь α_2 есть один из корней уравнения (14), получаемого из дифференциального уравнения (11) при условии, что $C = C_c$, если $\frac{dC}{d\tau} = 0$:

$$-(k_1 + k_2[OH^-])C_c + k_3(C_0 - C_c)^2 = 0 \quad (14)$$

Преобразуя (14), находим:

$$\frac{(C_0 - C_c)^2}{C_c} = \frac{k_1 + k_2[OH^-]}{k_3} \quad (15)$$

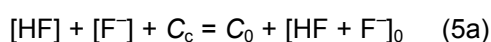
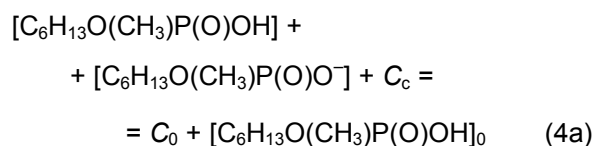
Согласно экспериментальным данным, химическое равновесие в водных растворах зомана сильно сдвинуто в сторону образования продуктов гидролиза, так что $C_c \ll C_0$. Поэтому без большой погрешности находим:

$$C_c = \frac{k_3 C_0^2}{k_1 + k_2[OH^-]} \quad (15a)$$

Полученную квадратичную зависимость (15a) стационарной (равновесной) концентрации C_c от исходного содержания зомана в растворе следует

учитывать при уничтожении этого вещества путем смешивания его с водным раствором щелочи. Естественное стремление разработчиков технологии уменьшить объем жидких отходов, применяя концентрированные растворы отравляющего вещества и щелочи, чревато неприятными последствиями. Согласно уравнению (15а) если увеличить концентрацию зомана в реакционной смеси в 10 раз, то содержание его остаточных количеств в отходах возрастает в 100 раз.

Возрастание стационарной (равновесной) концентрации C_c происходит также и при дополнительном введении в реакционную смесь продуктов гидролиза зомана. Рассмотрим этот случай подробнее. При получении зависимости стационарной (равновесной) концентрации C_c от количества добавляемых в реакционную смесь кислого эфира $[C_6H_{13}O(CH_3)P(O)OH]_0$ и фторидов $[HF + F^-]_0$, уравнения (4) и (5) преобразуются к виду:



Соответственно изменится вид уравнения (15а):

$$C_c = \frac{k_3}{k_1 + k_2[OH^-]} (C_0 + [C_6H_{14}O(CH_3)P(O)OH])(C_0 + [HF + F^-]) \quad (15б)$$

При равенстве добавляемых в реакционную смесь количеств кислого эфира и фторидов происходит увеличение концентрации C_c в той же степени, как если бы было добавлено аналогичное количество зомана.

Зависимость (15б) может быть использована для увеличения чувствительности методов обнаружения зомана в пробах. Для этих целей может быть рекомендовано добавление фторидов к пробам при одновременном подкислении проб.

Из уравнения (15б) следует, что образование зомана со стационарной (равновесной) концентрацией C_c может происходить и без введения в реакционную смесь отравляющего вещества (то есть при $C_0 = 0$), а за счет химического взаимодействия продуктов гидролиза зомана между собой согласно обратным реакциям (1) и (2).

Одним из способов уменьшения равновесной концентрации C_c является сброс части реакционной смеси с содержащимися в ней продуктами

гидролиза зомана и последующего восполнения объема реакционной смеси путем прибавления к ней свежеприготовленного раствора в соответствующем количестве.

Этот прием снижения равновесной концентрации и, соответственно, остаточных количеств зомана на дегазируемых предметах реализуется при дегазации обмундирования на прачечном оборудовании, когда каждая операция смены использованного моющего раствора или воды приводит к дополнительному снижению стационарной (равновесной) концентрации C_c примерно в 20—25 раз. По этой причине эффективность дегазации предметов обмундирования в стиральных машинах выше эффективности дегазации методом кипячения в бучильных установках.

В связи с этим заслуживает внимания прием смены дегазирующего раствора и при проведении дегазации различных видов имущества в БУ-4.

Если к свежеприготовленному водному раствору чистого зомана прилить несмешивающийся с водой органический растворитель, то зоман, будучи веществом гидрофобным (коэффициент распределения зомана в системе октанол/вода приблизительно равен 15), при равных объемах раствора и растворителя почти полностью (более чем на 90%) перейдет в слой растворителя при соответствующем одновременном снижении концентрации зомана в водном слое.

При добавлении того же органического растворителя к реакционной смеси, содержащей продукты гидролиза зомана, отравляющее вещество также будет переходить в слой органического растворителя, однако без заметного снижения концентрации зомана в водном слое. Объяснить это явление можно следующим образом. Переход зомана из водного слоя в слой органического растворителя приводит к нарушению химического равновесия в водном слое, которое спонтанно восстанавливается в результате реакции между продуктами гидролиза. При равных объемах растворителя и водного раствора количество зомана в слое органического растворителя может примерно в 14 раз превышать его первоначальное (до добавления к раствору органического растворителя) содержание в водном слое. При этом равновесная концентрация зомана в водном слое сохраняется практически неизменной, так как содержание в реакционной смеси (в водном слое) продуктов гидролиза изначально превышало равновесное содержание зомана более чем в 1000 раз. Увеличивая объем слоя органического растворителя или заменяя его свежими порциями,

можно конверсировать значительную часть продуктов гидролиза в зоман.

Описанное явление дает основание полагать, что токсические эффекты растворов чистого зомана и реакционной смеси, содержащей зоман в той же концентрации, что и в чистом водном растворе, не одинаковы. Присутствие продуктов гидролиза в растворах зомана усиливает токсическое действие этих растворов.

Например, при обливах кожных покровов людей использовавшимся по назначению дегазирующим раствором, зоман избирательно впитывается в кожу, концентрируясь в подкожно-жировой клетчатке. В водном дегазирующем растворе, смачивающем кожные покровы, произойдет нарушение химического равновесия. Тогда в соответствии с принципом Ле Шателье Система будет стремиться к восстановлению равновесия, в данном случае за счет образования зомана вследствие реакции между продуктами гидролиза. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока дегазирующий раствор не будет удален с кожных покровов. Еще более опасным будет облив одежды, так как в этом случае количество раствора, взаимодействующего с кожными покровами, увеличивается.

Поэтому на предприятиях по уничтожению химического оружия необходимы меры по предотвращению возможных обливов людей использованными по назначению водными дегазирующими растворами, а если облив все же произошел, то необходима экстренная эвакуация пострадавших в санпропускник для санитарной обработки.

Продукты гидролиза зомана, сохранившиеся на поверхностях объектов после дегазации, оказывают влияние на уровень концентрации паров зомана в воздухе вблизи этих поверхностей, а также пролонгируют сроки проветривания этих объектов, необходимые для снижения остаточной зараженности до допустимого уровня.

Зоман — умеренно летучая жидкость. В воздухе над зеркалом его водных растворов всегда содержатся пары этого отравляющего вещества. Молярные соотношения между водой и зоманом как в жидкой, так и в паровоздушной фазах, должны быть одинаковыми. Плотность воды в жидком состоянии примерно в 1000 раз выше, чем плотность ее паров в паровоздушной смеси при обычной температуре. Поэтому и концентрации зомана в водном растворе могут быть в 1000 раз выше, чем концентрации паров зомана в воздухе. Хотя вода и зоман не являются идеальными жидкостями, экспериментальным путем установлено,

что концентрация паров зомана над водным раствором, выраженная в мг/л, численно примерно равна концентрации зомана в водном растворе, выраженной в мг/мл.

После дегазации зомана водными растворами на поверхностях дегазируемых объектов некоторое время сохраняется пленка раствора, содержащая зоман и продукты его гидролиза. С учетом вышеизложенного, в воздухе около продегазированных объектов всегда содержатся пары зомана. Воздух, зараженный парами зомана, удаляется от объектов с помощью воздушных потоков. В результате этого процесса происходит нарушение равновесия на границе раздела фаз воздух — раствор, что приводит к десорбции из раствора новых порций зомана. Тем самым нарушается химическое равновесие в водном слое, и начинается спонтанный процесс восстановления этого равновесия за счет образования зомана в результате химической реакции между продуктами гидролиза. Этот процесс может продолжаться или почти до полного превращения продуктов гидролиза в зоман, или до высыхания поверхностей объектов. Естественно, что описанный процесс заражения парами зомана прилегающих к продегазированным объектам слоев воздуха сопровождается также десорбцией остаточных количеств зомана, впитавшихся в лакокрасочные покрытия и другие пористые материалы.

Было замечено, что слабый кратковременный дождь, смачивая сухие поверхности продегазированных объектов, приводит к некоторому росту концентрации зомана в воздухе около этих объектов. Это явление можно объяснить следующим образом. На высохших продегазированных поверхностях продукты гидролиза зомана могут сохраняться в виде твердых частиц соответствующих солей, химическое взаимодействие между которыми становится маловероятным. Дождь, смачивая поверхности, создает условия для растворения и химического взаимодействия между продуктами гидролиза с образованием зомана.

В армии США после дегазации щелочным раствором DS-2 объекты вооружения подлежат последующей мойке с большим расходом воды — до 1 м³ на каждый объект. Не исключено, что эта мера преследует своей целью очистку поверхностей продегазированных объектов не только от загрязнений, но и от продуктов дегазации зомана. Отмеченные рекомендации могут оказаться полезными и на предприятиях по уничтожению химического оружия при обслуживании технологического оборудования, транспортных средств и аппаратуры.

Наступление химического равновесия в реакционной смеси, в которой протекают две параллельные реакции гидролиза зомана, не означает, что стационарная (равновесная) концентрация C_c , согласно уравнению (15), одновременно является равновесной как для реакции (1), так и для (2). Это можно обосновать следующим образом. Если в уравнении (15) с учетом расшифровки содержания константы k_3 принять константы скоростей k_2 и k_{-2} равными нулю, то это уравнение обращается в выражение (16) для равновесной концентрации C_{∞}' при обособленном проведении реакции гидролиза (1):

$$\frac{(C_0 - C_{\infty}')^2}{C_{\infty}'} = \frac{k_1}{k_{-1}} \left(1 + \frac{K_{KЭ}}{[H^+]} \right) \left(1 + \frac{K_{HF}}{[H^+]} \right) \quad (16)$$

Аналогично приравнивая нулю константы скоростей k_1 и k_{-1} из уравнения (15), можно получить уравнение, выражающее зависимость равновесной концентрации C_{∞}'' от соответствующих констант и исходной концентрации зомана C_0 при автономном проведении реакции гидролиза (2).

Очевидно, что в общем случае правые части уравнений (15) и (16) не равны между собой. Следовательно и значения концентраций C_c , C_{∞}' и C_{∞}'' при прочих равных условиях не равны между собой. Из этого следует, что химическое равновесие в реакционной среде не есть некая сумма равновесных состояний частных реакций, образующих совокупный процесс гидролиза зомана. Равновесное состояние в реакционной смеси в рассматриваемом случае поддерживается за счет спонтанно образующегося баланса неравновесных состояний обеих реакций гидролиза (1) и (2). Налицо единство противоположностей: равновесие совокупного обратимого химического процесса обеспечивается неравновесным состоянием частных реакций гидролиза зомана.

Есть все основания полагать, что отмеченная закономерность протекания процесса гидролиза зомана присуща также и другим обратимым химическим процессам, в том числе процессам гидролиза сложных эфиров, химического взаимодействия молекулярных галогенов с водой, N-галогенирования азотсодержащих химических соединений и др.

Учитывая изложенное, можно сказать, что в отличие от равновесий, возникающих при обособленном проведении обратимых химических реакций, равновесия в реакционных смесях, образующиеся в результате протекания сложных

химических процессов, можно было бы назвать химическими равновесиями второго рода.

Уравнение (15) также может быть использовано и при проведении экспериментальных работ с целью нахождения численных значений констант равновесия каждой из частных реакций (1) и (2). Раскрывая содержание константы k_3 согласно уравнению (11), преобразованное уравнение (15) приводится к виду (17):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{1 + \frac{K_{HF}}{[H^+]}} \right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{K_{KЭ}}{[H^+]}} \right) \frac{(C_0 - C_{\infty}')^2}{C_{\infty}'} = \\ & = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} [OH^-] \right)}{\frac{k_2}{k_{-2}} + \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot K_{HF}}{K_w}} [OH^-] \end{aligned} \quad (17)$$

где K_w — ионное произведение воды.

В уравнении (17) отношения констант $\frac{k_1}{k_{-1}}$ и $\frac{k_2}{k_{-2}}$ есть ни что иное, как константы равновесия частных реакций гидролиза (1) и (2). Имея численные значения соотношения $\frac{(C_0 - C_c)^2}{C_c}$, найденные в трех экспериментах, проведенных при различных значениях pH реакционной среды, можно записать систему из трех уравнений с тремя неизвестными, решение которой позволяет найти величины отношений $\frac{k_1}{k_{-1}}$, $\frac{k_2}{k_{-2}}$ и $\frac{k_2}{k_1}$. Величину четвертого отношения можно найти расчетным путем. Умножая $\frac{k_1}{k_{-1}}$ на $\frac{k_2}{k_1}$ находят отношение $\frac{k_2}{k_{-1}}$, которое, в свою очередь, равно произведению $\frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \frac{k_{-2}}{k_{-1}}$, так что

$$\frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_{-1}}{k_{-2}} \quad (18)$$

Отношения $\frac{k_2}{k_1}$ и $\frac{k_{-2}}{k_{-1}}$ есть отношения констант скоростей соответственно прямых и обратных реакций, согласно (1) и (2). Зная численные значе-

ния этих отношений, можно расчетным путем определить, какая из прямых реакций при заданных условиях играет бóльшую роль, в разложении зомана и какая из обратных реакций обеспечивает образование зомана с большей скоростью.

Отношение скоростей прямой реакции v_1 , согласно уравнению (1), к скорости прямой реакции v_2 , согласно реакции (2) равно:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2[\text{OH}^-]} \quad (19)$$

Если это отношение больше единицы, то в процессе разложения зомана превалирует реакция (1), в противном случае преобладает реакция (2).

Отношение скоростей обратной реакции v_{-1} , согласно уравнению (1), к скорости обратной реакции v_{-2} , согласно уравнению (2) равно:

$$\frac{v_{-1}}{v_{-2}} = \frac{k_{-1} \cdot K_w}{k_{-2} K_{\text{HF}} [\text{OH}^-]} \quad (20)$$

Если полученное соотношение больше единицы, то конверсия зомана протекает преимущест-

венно по обратной реакции (1), в противном случае — по обратной реакции (2).

Как видно из выражений (19), (20), их численные значения $\frac{v_1}{v_2}$ и $\frac{v_{-1}}{v_{-2}}$ зависят от pH реакционной среды. Поэтому при изменении pH может меняться степень преобладания реакций (1) и (2) как в прямом, так и в обратном направлении.

Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет полагать, что в слабощелочных растворах гидролиз зомана идет преимущественно по реакции (2), а его образование — по реакции (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов Н.С. Химическое оружие на рубеже двух столетий. М.: Прогресс, 1994.
2. Chemical Stockpile Disposal Program Final Programmatic Environmental Impact Statement. Report Department of Defense USA, January, 1988.
3. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
4. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990.