

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Белова Екатерина Васильевна

**Термодинамические свойства и фазовые равновесия
в водно-солевых системах на основе солей цинка
для разработки технических жидкостей**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Успенская Ирина Александровна

Москва – 2018

Оглавление

1. Введение	6
2. Обзор литературы.....	11
2.1. Тяжёлые технические жидкости на основе водно-солевых систем	11
2.2. Методы изучения равновесий и термодинамических свойств фаз в водно-солевых системах	13
2.2.1. Методы изучения фазовых равновесий в водно-солевых системах.....	14
2.2.2. Методы определения активностей компонентов жидкой фазы	20
2.2.3. Экспериментальные методы определения объёмных свойств растворов.....	26
2.2.4. Метод Лалиберте оценки объёмных свойств растворов	28
2.3. Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в бинарных системах вода – соль цинка	30
2.3.1. Система $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	31
2.3.2. Система $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	37
2.3.3. Система $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	41
2.4. Бинарные водно-солевые системы, не включающие соли цинка.....	43
2.4.1. Система $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	43
2.4.2. Система $\text{NaCl-H}_2\text{O}$	48
2.5. Тройные водно-солевые системы, включающие соли цинка	50
2.5.1. Система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	50
3. Экспериментальная часть	52
3.1. Методология исследований	52
3.1.1. Реактивы	52
3.1.2. Химический анализ образцов	55
3.1.3. Термоаналитические измерения	57
3.1.4. Определение растворимости солей в изотермических условиях	61
3.1.5. Измерение давления насыщенного пара	63
3.1.6. Определение объёмных свойств.....	66
3.1.7. Дифракционные методы исследования	67

3.2.	Система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	67
3.2.1.	Фазовые равновесия	67
3.2.2.	Объёмные свойства растворов	70
3.3.	Система $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	71
3.3.1.	Фазовые равновесия	71
3.3.2.	Объёмные свойства растворов	73
3.3.3.	Активность воды	74
3.4.	Система $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	76
3.4.1.	Индивидуальные соединения	76
3.4.2.	Фазовые равновесия	80
3.4.3.	Объёмные свойства растворов	83
3.4.4.	Активность воды	84
3.5.	Система $\text{ZnCl}_2\text{-Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	85
3.5.1.	Фазовые равновесия	85
3.5.2.	Объёмные свойства растворов	87
3.5.3.	Активность воды	88
4.	Обсуждение результатов	90
4.1.	Система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	90
4.1.1.	Фазовые равновесия	90
4.1.2.	Объёмные свойства растворов	94
4.2.	Система $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	96
4.2.1.	Фазовые равновесия	96
4.2.2.	Объёмные свойства растворов	100
4.2.3.	Активность воды	101
4.2.4.	Кислотность растворов	104
4.3.	Система $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	105
4.3.1.	Индивидуальные соединения	105
4.3.2.	Фазовые равновесия	108

4.3.3. Объёмные свойства	110
4.3.4. Активности воды.....	110
4.4. Система $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	111
4.4.1. Фазовые равновесия	111
4.4.2. Объёмные свойства	113
4.4.3. Активность воды	115
5. Основные результаты работы	118
6. Выводы	119
7. Список литературы	120
8. Приложение	132

Список условных обозначений и сокращений

Латинские:

P – давление

T – температура

V – объем

m – молярность, моль/кг

Греческие:

γ – коэффициент активности

ρ – плотность

ΔZ – разница в значениях свойства Z

Надстрочные и подстрочные индексы

эксп – экспериментальное значение

расч – рассчитанное значение

лит– литературные данные

m – плавление

tr – фазовый переход

ref – образец сравнения

Сокращения:

L – жидкая фаза

V – паровая фаза

S – твердая фаза

p-p – раствор

HR – скорость нагрева

CR – скорость охлаждения

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

1. Введение

Технические (технологические) жидкости – это жидкости, обеспечивающие выполнение машинами и механизмами определенных технологических операций (рабочих функций). В настоящее время **актуальной** задачей является разработка новых рецептур водно-солевых технологических жидкостей, среди которых можно выделить следующие группы композиций:

- антиобледенители (средства для предотвращения смерзания навалочных грузов, противогололедные средства) [1, 2],
- жидкости для эксплуатации и бурения скважин нефтедобывающей промышленности (жидкости бурения, надпакерные, глушения и т.д.) [3-9],
- ингибиторы клатратообразования в газодобывающей промышленности [10, 11, 12],
- энергосберегающие композиции, работающие за счет протекания обратимых фазовых превращений (Phase Change Materials) [13].

Вне зависимости от области применения, ключевыми эксплуатационными свойствами таких жидкостей являются:

- температура кристаллизации (т.е. температура, при которой система из гомогенной становится гетерогенной),
- плотность,
- вязкость,
- коррозионная активность (в отношении объектов, контактирующих с раствором: например, в случае жидкостей бурения и глушения – пакер и пластовые породы; в случае противогололедного средства – железобетон, арматура и т.д.).

Также подобные композиции должны иметь минимально возможную себестоимость среди составов с аналогичными функциональными характеристиками и быть безопасными для окружающих экосистем.

Для оценки фазовой устойчивости водно-солевых технологических жидкостей необходимы данные по фазовым равновесиям в температурном интервале $-50 \div 80^{\circ}\text{C}$; для прогноза транспортных свойств в этом диапазоне необходимы сведения о вязкости и плотности смесей. Проблему снижения коррозионной активности решают обычно за счет добавления специальных ингибиторов коррозии (в рамках диссертационной работы этот вопрос не рассматривается).

В настоящее время при разработке новых функциональных материалов (в т.ч., и технологических жидкостей) широко используют термодинамическое моделирование. Основу

прогнозирующей способности термодинамических моделей многокомпонентных систем, позволяющих предсказывать объемные свойства растворов, условия расслаивания и выпадения осадка, составляют надежные экспериментальные данные о свойствах фаз и условиях фазовых равновесий в бинарных и тройных подсистемах. В этой связи в специальной литературе особое внимание уделяется изучению именно систем малой размерности, хотя для решения практических задач интересны системы с большим числом компонентов.

В качестве **объектов исследования** настоящей работы выбраны системы на основе разных солей цинка: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. Наличие ионов цинка обеспечивает достаточно высокую плотность растворов, в то время как варьирование природы аниона и второй соли позволяет влиять на область устойчивости жидкой фазы в широком интервале температур и составов.

В случае водно-солевых систем, представляющих интерес для геологии (таких, например, как $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ [14] или Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , $\text{Mg}^{2+}|\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ [15], [16, 17]), экспериментальные данные и параметры термодинамических моделей систем малой размерности широко представлены в литературе. На их основе успешно проводятся расчёты фазовых диаграмм [15, 18] и прогнозируются транспортные свойства жидкостей [18, 19, 20]. Для систем, содержащих соли других металлов, как правило, известны фазовые равновесия и транспортные свойства в бинарных системах, чаще всего, в ограниченном интервале температур. Так, в литературе имеются данные о системах $\text{ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ [21, 22, 23] и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ [24-30], при этом бинарная система $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ практически не изучена. Сведения о тройных системах на основе хлоридов, нитратов и метансульфонатов цинка фрагментарны и нуждаются в уточнении и дополнении.

Целью настоящей работы является получение недостающих экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. экспериментально определить условия фазовых равновесий в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и тройных системах $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, построить поли- и изотермические сечения фазовых диаграмм;
2. измерить давления насыщенного пара над растворами в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и тройных системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, рассчитать активности воды;
3. измерить плотности ненасыщенных растворов в системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, проверить

возможность предсказания объемных свойств смесей с помощью модели Лалиберте [19, 20].

Основными экспериментальными методами исследования были метод изотермической растворимости с анализом влажных остатков по Шренемайкерсу, статический вариант метода давления пара и дифференциальная сканирующая калориметрия. Измерения объемных свойств проводили с помощью вибрационного плотномера. В качестве вспомогательных методов использовались термогравиметрия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. В аналитической части работы были использованы методы ИСП-ОЭС, комплексонометрическое и аргентометрическое титрование, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный (CNHS) анализ.

Научная новизна. В результате проведенных экспериментальных исследований впервые:

- получено соединение $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, определены его структура, температура и энтальпия плавления,
- построен фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$,
- исследованы фазовые равновесия в трёхкомпонентных системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур $251.85 \div 288.15$ К и $262.35 \div 298.15$ К, соответственно,
- исследованы фазовые равновесия в системе $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в области отрицательных температур (ниже 0°C / 273.15 К),
- определены активности растворителя в системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$,
- получены плотности растворов в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и в тройных системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 298.15 и 323.15 К,
- определены параметры модели Лалиберте для оценки плотности водных растворов, содержащих $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

Получены новые данные, уточняющие и дополняющие имеющиеся в литературе сведения об объёмных свойствах растворов в системе $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур $288.15 \div 323.15$ К и параметрах плавления безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

Практическая и научная значимость работы.

Настоящая работа является частью исследований лаборатории химической термодинамики по разработке рецептур технологических жидкостей для компании АО «ОХК УРАЛХИМ», проводимых в рамках договоров о сотрудничестве «Разработка рецептур

жидкостей глушения и экспертно-аналитическое сопровождение работ по изучению свойств продуктов для нужд АО «ОХК «УРАЛХИМ»» и «Оптимизация свойств существующих и разработка новых видов продукции для АО «ОХК «УРАЛХИМ»». Частично результаты настоящей работы вошли в отчеты по проекту РФФИ № 16-33-00958-мол-а. По результатам проведенных исследований определены составы водно-солевых растворов в исследованных системах с плотностью выше 1.6 г/см^3 и температурой замерзания ниже $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ / 253.15 K , которые могут быть основой жидкостей глушения.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для термодинамического моделирования и расчета фазовых равновесий в системах, содержащих ионы Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- и CH_3SO_3^- . Измеренные свойства индивидуальных соединений – безводного метансульфоната цинка и его 12-водного кристаллогидрата – относятся к классу фундаментальных физико-химических характеристик веществ и могут быть включены в термодинамические справочники.

На защиту выносятся основные результаты экспериментального определения термодинамических свойств и фазовых равновесий в бинарных и тройных системах:

1. параметры плавления безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и гидрата $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
2. фрагмент фазовой диаграммы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ от температур ниже солидуса до 333 K ;
3. изотермические сечения фазовых диаграмм тройных систем:
 - $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 250.15 и 262.35 K ,
 - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 251.85 , 262.35 и 288.15 K ,
 - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 262.35 и 298.15 K ;
4. результаты измерения давления насыщенного пара воды и определения активности растворителя в системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 288.15 , 298.15 и 308.15 K ;
5. объёмные свойства растворов в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и в тройных системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 298.15 и 323.15 K , а в $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ – при 288.15 , 298.15 и 323.15 K ;
6. параметры модели Лалиберте для системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературы по теме диссертационного исследования; синтезе и физико-химическом исследовании индивидуальных веществ; экспериментальном определении термодинамических свойств растворов; анализе и обработке данных; участии в планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах ее выполнения; в обсуждении результатов; подготовке публикаций, представлении результатов работы.

Съёмка рентгеновских данных и рентгеноструктурный анализ соединений проведены в.н.с. ИОНХ РАН д.х.н. Илюхиным А. Б. Анализ предоставленных проб методом ИСП-ОЭС проведены инженером кафедры аналитической химии химического факультета МГУ Михеевым И.В., рентгенофлюоресцентного анализа – аспирантом кафедры аналитической химии химического факультета МГУ Шарановым П. Ю., элементного (CNHS) анализа – сотрудниками ЦИСМ ИНЭОС РАН.

В тексте диссертации частично представлены результаты, полученные студентами химического факультета в рамках курсовых работ и НИР, выполненных под руководством автора диссертационного исследования.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи [31, 32, 33] в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и RSCI, и 3 тезисов докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях. Основной материал диссертации представлен на XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016, Санкт-Петербург, 16-23 сентября 2016 года) [34], XXI Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2017, 26-30 июня, Новосибирск) [35] и IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» Москва (9-13 апреля 2018) [36].

Достоверность полученных результатов определяется использованием независимых и взаимно дополняющих методов исследования, а также сопоставлением расчетных и экспериментальных данных с имеющимися литературными данными.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 134 страницах машинописного текста, иллюстрирована 38 рисунками и 37 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 179 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Приложение включает 7 таблиц на 3 страницах.

2. Обзор литературы

2.1. Тяжёлые технические жидкости на основе водно-солевых систем

Одним из классов технических жидкостей, перспективных для практического использования, являются тяжелые жидкости для эксплуатации и бурения скважин нефтедобывающей промышленности (жидкости бурения, надпакерные, глушения и т.д.) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Прежде всего, речь идёт об эксплуатации и бурении скважин в условиях аномально высоких пластовых давлений [3, 4, 5] и повышенных температур (см., например, [7]). Бурение скважин обычно осуществляют при давлениях, не превышающих равновесное гидростатическое давление, в то время как для глушения приходится использовать избыточное гидростатическое давление, которое создается, например, с помощью тяжелых жидкостей. Серьезной проблемой является разница температур внутри скважины и на поверхности; за счет градиента температур может выпадать осадок, что, в свою очередь, приводит к изменению плотности раствора. Более того, мелкодисперсный осадок сильно повышает вязкость смеси и может вызвать закупоривание труб [6, 7]. Для месторождений с заметной разницей сезонных температур готовят летние и зимние композиции, отличающиеся температурой кристаллизации [6]. Известно, что растворы некоторых систем могут существовать в пересыщенном состоянии ниже температуры кристаллизации (например, формиатные [7] и нитратные [6] смеси). Однако риск спонтанной кристаллизации осложняет использование подобных композиций, поэтому определение области термодинамической устойчивости жидкой фазы является одной из задач, без решения которой нельзя гарантировать сохранение эксплуатационных характеристик тяжелых жидкостей.

На практике при глушении скважины могут использоваться как взвеси, так и гомогенные смеси; последние имеют ряд преимуществ из-за отсутствия риска закупорки коллектора при седиментации взвеси [6, 8, 7, 9]. С другой стороны, для сохранения отдачи пласта и предотвращения набухания глин, наоборот, иногда стараются использовать взвеси, нерастворимые ни в рассоле, ни в пластовой жидкости, которые по диаметру частиц подходят для закупорки пор пласта, а после ремонта растворяются при промывке кислотой. Набухание глин происходит преимущественно при использовании воды и слабokonцентрированных растворов, а в растворах, содержащих большое количество солей кальция и натрия, отдача пласта ухудшается слабее; использование взвесей позволяет сохранить отдачу пласта [6, 8, 7, 9]. Контроль за стабильностью отдачи пласта и предотвращением его разрушения (в частности, при бурении) может осуществляться другим способом – модификацией глин за счёт катионного обмена с помощью растворов солей и контролем осмотического

давления, которое возникает из-за того, что глины могут выступать в качестве полупроницаемой мембраны, а жидкость в пласте представляет собой смесь воды и нефти [7]. В последнем случае рекомендуется подбор хлоридных или формиатных растворов с активностью воды, близкой к активности воды в этой смеси [7]. Для получения взвесей в случае растворов солей кальция используют карбонат кальция, а солей цинка – оксид цинка [6]. Часто жидкости глушения утяжеляют баритом; при этом сложнее вымыть взвесь и восстановить отдачу пласта, чем при использовании кислоторастворимых твёрдых фаз [6, 7].

Анализ большого числа открытых литературных источников (в т.ч., патентов) по тяжёлым техническим жидкостям свидетельствует о том, что в последнее время наблюдается устойчивый интерес к гомогенным жидкостям глушения [37, 38, 39, 40, 41]. Среди них следует отметить композиции, имеющие в качестве основы растворы, содержащие бромид и хлорид кальция, растворы галида кальция, утяжелённые солями цинка (бромиды позволяют достичь более высоких плотностей, чем хлориды, однако имеют более высокую себестоимость) [5, 6, 8, 7, 9, 42, 43], растворы нитрата и хлорида кальция [6] и формиатные растворы (калия или цезия) [7, 9, 44]. Фосфатные растворы, обладающие сравнительно высокими плотностями, используются редко из-за риска образования отложений [7]. Формиатные растворы [7, 9, 44], несмотря на низкую эвтектическую температуру, относительную экологическую безопасность и малую коррозионную активность, не могут достигать очень высоких плотностей ($1.6 \div 2.0 \text{ г/см}^3$) при низких температурах замерзания, поэтому их нельзя использовать для зимних жидкостей глушения в случае аномально высокого пластового давления. Основным недостатком смесей на основе солей кальция является возможность образования неконтролируемых отложений карбоната кальция или гипса из-за контакта жидкостей глушения или бурения с пластовыми флюидами [6]; композиций, содержащих цинковые соли – высокие скорости коррозии [5, 42, 43]. Соли цезия обладают крайне высокой стоимостью, поэтому композиции на их основе обычно предоставляют в аренду и используют повторно [44]. Смесей на основе нитрата и хлорида кальция, используемых на отечественных месторождениях, обладают, в целом, высокой плотностью и низкой температурой замерзания [6], но их плотность можно дополнительно увеличить за счет добавления солей цинка. Перспективность такого подхода рассмотрена в настоящей работе на примере системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$.

Растворы галидов цинка и их смеси с галидами кальция имеют более высокие плотности по сравнению с формиатными растворами и растворами солей кальция при близких значениях температур замерзания [5-9, 42, 43]. В таких смесях принципиально возможно достичь высокие плотности без использования больших количеств солей кальция, что снижает вероятность образования отложений гипса при повышенной концентрации сульфата в

пластовых водах. Коррозионную активность подобных композиций можно снизить за счет введения ингибитора коррозии [5, 42, 43, 45], снижения концентрации цинка [5-9, 42, 43, 45] и, возможно, в результате замещения галида на другой анион. Высокая концентрация галидов также может представлять опасность для окружающей среды, что делает еще более актуальной задачу поиска альтернативных добавок. В настоящей работе рассматриваются две системы из этого типа композиций, которые могут послужить основой для создания тяжёлых зимних жидкостей глушения – система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (соль цинка замещается на соль натрия) и $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (в которой идёт замещение хлорид-аниона на биоразлагаемый метансульфонат-ион [46-49]).

В рамках диссертационной работы основное внимание уделено системам на основе солей цинка, перспективным для разработки тяжелых жидкостей, однако, возможности практического использования этих систем данными объектами не ограничены. Так, в системах вода – соль цинка образуются конгруэнтно плавящиеся кристаллогидраты с низкой температурой плавления, поэтому такие системы (в частности, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$) могут представлять интерес для создания энергосберегающих композиций, работающих по принципу фазовых превращений (Phase Change Materials) [13]. Для таких материалов требуются высокие значения теплоты фазового перехода на единицу объема, поэтому желательно, чтобы материал обладал высокой плотностью в жидком и твердом состоянии, при этом изменение объема системы при фазовом переходе было не очень значительным.

2.2. Методы изучения равновесий и термодинамических свойств фаз в водно-солевых системах

Для большинства технических жидкостей на основе водно-солевых систем наиболее важными эксплуатационными свойствами являются высокие плотности и низкие температуры кристаллизации смесей. В идеальном случае, для приготовления тяжелой жидкости с заданными характеристиками по плотности и температуре замерзания инженер должен располагать программой, вводя в которую требуемые параметры и задавая имеющиеся соли, на выходе он будет получать состав раствора с необходимым набором свойств. Для создания такой программы необходимо располагать термодинамической моделью многокомпонентной системы, которая представляет собой аналитическую зависимость энергий Гиббса всех фаз интересующей системы от температуры и давления. Минимизируя энергию Гиббса системы при фиксированных температуре и давлении, можно получить равновесный состав системы и, тем самым, определять область устойчивости жидкой фазы. Частная производная энергии Гиббса по давлению представляет собой объем раствора, что позволяет

прогнозировать плотности композиций разного состава при $T = \text{const}$. При наличии термодинамической модели можно также рассчитать осмотические коэффициенты солевых растворов в широком концентрационном и температурном диапазоне; эта информация необходима для подбора состава рассола, не снижающего отдачу пласта.

Для параметризации термодинамических моделей требуется определенный набор данных. Это могут быть сведения об условиях кристаллизации растворов или парожидкостных равновесиях, характеристики фазовых превращений индивидуальных веществ, теплоты смешения растворов и т.п. Как правило, фазовые равновесия бывают изучены в большей степени, чем термодинамические свойства фаз. Однако восстановление значений параметров модели из условий фазовых равновесий относится к числу математически некорректных задач (т.е. задача имеет не единственное решение) [50], поэтому при изучении интересующих систем необходимо предусмотреть возможность получения непосредственно термодинамических свойств фаз (например, активностей одного или нескольких компонентов), а не только фрагментов фазовых диаграмм. Этот вывод учитывался при планировании диссертационного исследования, в рамках которого были поставлены эксперименты как по изучению фазовых равновесий, так и термодинамических функций индивидуальных веществ и растворов.

Краткое описание экспериментальных методов приведено в следующем разделе, а в разделах 2.3-2.5 представлен обзор литературных данных по фазовым диаграммам и термодинамическим свойствам фаз в выбранных для изучения системах и образующих их подсистемах.

2.2.1. Методы изучения фазовых равновесий в водно-солевых системах

Хотя для термодинамического моделирования не обязательно иметь данные, полученные для единого сечения фазовой диаграммы, для практических целей и анализа согласованности данных удобнее использовать изобарные сечения бинарных подсистем и изотермические сечения трёхкомпонентных систем при постоянном давлении. Такие сечения могут быть построены с применением статических и динамических методов.

2.2.1.1. Статические методы

К статическим методам исследования фазовых равновесий относятся методы определения физических параметров системы и ее состава в изотермических (статических) условиях после достижения состояния равновесия. Метод изотермической растворимости является одним из наиболее востребованных методов этой группы; систему термостатируют, а после установления равновесия определяют состав образовавшихся фаз [51-54] с использованием различных аналитических методов.

Определение состава твёрдых фаз, находящихся в равновесии с раствором, - более сложная задача, чем определение состава насыщенного раствора. Если твёрдая фаза или фазы представляют собой относительно крупные кристаллы, маточный раствор можно отделить, после чего установить химический и фазовый состав осадка (например, методами РФА или РСА [53, 54]). Если разделение фаз затруднено (осадок мелкодисперсный, твёрдая фаза неустойчива при комнатной температуре, при длительной фильтрации происходит высыхание маточного раствора и кристаллизация другой фазы), то для определения состава твёрдой фазы в трёхкомпонентных водно-солевых системах прибегают к различным косвенным методам, основанным на геометрических правилах построения фазовых диаграмм [51, 54, 55, 56].

Метод остатков Шрейнемакенса основан на правиле соединительной прямой, согласно которому, при наличии двух фаз в тройной системе фигуративная точка их смеси лежит на прямой, соединяющей фигуративные точки каждой из фаз [51-56]. В ходе опытов готовят смеси таких составов, при которых насыщенный раствор находится в равновесии с твёрдой фазой при исследуемой температуре. После приготовления такой смеси и достижения равновесия, отбирают пробу насыщенного раствора и пробу твёрдой фазы в смеси с маточным раствором (её называют влажным остатком). После определения состава раствора (S_1) и остатка (R_1), их наносят на диаграмму (см. рис.3.1) и проводят коноду, называемую лучом Шрейнемакенса. Часто лучи Шрейнемакенса проводят по двум точкам, хотя при обработке большого массива данных следует прибегать к алгебраическим и статистическим методам [51-56]. Далее, изменяя концентрацию солей в исходной смеси, строят ряд лучей Шрейнемакенса. Соединяя точки, изображающие составы растворов (S_1 – S_{12} на рис.3.1), получают кривую ликвидуса [51-56].

Возможно несколько вариантов (рисунок 2.1) взаимного расположения лучей [51-56]:

1. если данной ветви изотермы соответствует твёрдая фаза, то лучи Шрейнемакенса пересекутся в точке, отвечающей составу твёрдой фазы (например, точка В на рисунке 2.1.а);
2. если несколько лучей Шрейнемакенса сходятся в точке состава насыщенного раствора (S_5 – S_9), то эта точка соответствует сонасыщенному раствору, т.е. насыщенному по двум солям – В и С;
3. если же лучи Шрейнемакенса не пересекаются (в пределах диаграммы), то твёрдая фаза имеет переменный состав и является твёрдым раствором (рисунок 2.1.б.)

Важным достоинством метода мокрых остатков является его использование для определения фаз, неустойчивых при комнатной температуре. Это происходит благодаря

тому, что метод основан на определении химического состава отобранной пробы и не зависит от фазового состава пробы [51, 54, 57].

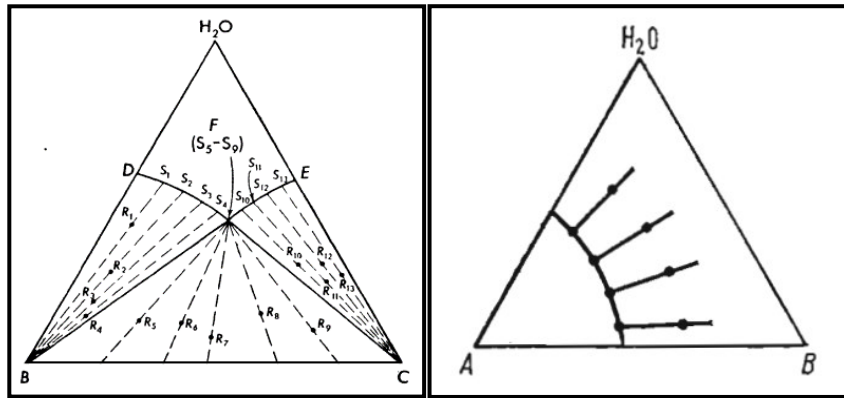


Рисунок 2.1. Изотерма растворимости с нанесёнными лучами Шрейнемакера а) в случае образования точечных твёрдых фаз [57], б) в случае образования твёрдых растворов [51]

При применении **метода Банкфорта** готовят раствор, насыщенный при температуре T_2 . Затем отбирают и анализируют пробу жидкой фазы, её состав наносят на диаграмму. После этого некоторое количество того же раствора охлаждают до выпадения кристаллов (температура T_1). Раствор, насыщенный при температуре T_1 , анализируют и его состав наносят на диаграмму. Через эти точки проводят прямую, на которой, по правилу соединительной прямой, должен лежать состав твёрдой фазы. Операцию повторяют для другой смеси близкого состава и получают вторую линию. Если линии принадлежат одной ветви диаграммы, то их пересечение будет отвечать составу твёрдой фазы [51, 54].

Метод Аллана заключается в приготовлении серии растворов с постоянным соотношением компонента А и воды, но возрастающим количеством компонента В. Сначала готовят раствор, заведомо насыщенный по отношению к одной из солей, и определяют состав жидкой фазы. Зная количества взятых компонентов и количество компонента В в растворе, рассчитывают соотношение компонентов в твёрдой фазе (А:В). Далее проводят серию аналогичных опытов с добавлением всё большего количества компонента В. На графике по оси ординат откладывают рассчитанное соотношение компонентов в твёрдой фазе, а по оси абсцисс – количество компонента В в растворе. Если в системе нет твердых растворов, то до достижения точки сонасыщения соотношение (А:В) будет сохраняться постоянным. При достижении точки сонасыщения состав жидкости будет постоянным, а соотношение (А:В) изменяться, т.е. на графике будет вертикальная линия. После того, как очередное добавление компонента В приведет к насыщению по одной соли, отличной от первоначальной, соотношение (А:В) снова станет постоянным. Таким образом, полученный график позволяет построить изотермическое сечение фазовой диаграммы с правильно отнесёнными твёрдыми фазами [51]. При всех очевидных достоинствах этого метода он трудно реализуем, если сложно поддерживать необходимые соотношения в составах исходных смесей, например, если соли гигроскопичны и очень хорошо растворимы.

При использовании **метода Камерона (метода индифферентного компонента)** в систему добавляют незначительное количество индифферентного по отношению к ней и легко определяемого вещества (обычно, органическое вещество или подходящий по свойствам радиоактивный индикатор). После наступления равновесия, определяется его содержание в растворе и в кристаллах твёрдого вещества, по возможности отделённых от раствора. По этим данным можно вычислить количество маточного раствора, оказавшегося в смеси с кристаллами, и определить состав последних. При этом предполагается, что примесь индифферентного вещества содержится исключительно в маточном растворе, а кристаллы твёрдой фазы не сорбируют и не сокристаллизуются с этой примесью [51, 54]. В случае, когда данные условия не выполняются, этот метод дает большие погрешности, чем перечисленные выше.

Основными недостатками статического метода являются высокая трудоёмкость и меньшее количество получаемой информации о фазовой диаграмме по сравнению с динамическими методами: метод растворимости даёт информацию в точке, а динамическими методами строят отрезки-политермы на диаграмме состояний. Однако получаемые статическим методом данные более надёжны, так как они относятся к равновесному состоянию. Так, в системах $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ легко образуются пересыщенные растворы, которые стеклуются при быстром охлаждении [25, 58, 59, 60], поэтому динамические методы непригодны для исследования таких систем.

С учетом изложенного выше, в настоящей работе для исследования фазовых равновесий в системах, содержащих хлорид или нитрат цинка, был выбран статический метод (варианты Банкрофта и Шрейнемакера). Этот метод имеет меньшую погрешность по сравнению с динамическими методами при определении растворимостей солей, поэтому ему также было отдано предпочтение при определении растворимости кристаллогидратов метансульфоната цинка.

2.2.1.2. Динамические методы

Данная группа методов основана на измерении физических величин при непрерывном изменении температуры исследуемого образца и фиксации фазовых переходов и других процессов изменения состояния системы. Анализ результатов измерений основывается на допущении, что скорость нагревания (охлаждения) достаточно мала, поэтому наблюдаемые процессы могут рассматриваться как квазистатические, а промежуточные состояния системы – как равновесные [52, 61].

Однако корректная интерпретация полученных кривых при изучении равновесий конденсированных фаз возможна лишь при учёте кинетики проходящих процессов и возможности формирования метастабильных фаз, переохлаждённых растворов и стёкол. Предполагается, что система до начала изменения температуры находилась в равновесном состоянии. При изменении температуры на некоторое значение система перешла в возмущенное состояние, после через некоторое время вернулась в равновесное состояние, но уже при другой температуре. Если система успевает переходить в квазиравновесное состояние при постоянном изменении температуры, то такие данные можно использовать для построения фазовых диаграмм. Чем меньше скорость сканирования, тем больше вероятность того, что система успеет срелаксировать и не окажется в метастабильном состоянии, однако уменьшение скорости сканирования ведёт к снижению чувствительности метода и увеличению продолжительности эксперимента [52].

Кинетика образования твердой фазы определяется скоростями образования и роста зародышей¹, поэтому результаты измерений при равных значениях скоростей сканирования при охлаждении получаются с большим отклонением от равновесных данных, чем при нагреве [52]. Для многих водно-солевых растворов характерен заметный гистерезис между данными, полученными на нагреве и охлаждении (что, например, позволяет определить теплоемкости переохлажденных растворов) [18, 62, 63].

Основным современным динамическим методом, применяющимся при изучении фазовых равновесий, является дифференциальная сканирующая калориметрия. Исторически ей предшествовал дифференциальный термический анализ, а до него – визуальная регистрация кривых охлаждения/нагрева [51, 53, 54]..

В методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) регистрируют временную или температурную зависимость разницы тепловых потоков ($\Delta\Phi$) между исследуемым образцом (Φ_S) и образцом сравнения (Φ_R) при нагревании или охлаждении образцов с определённой скоростью β (обычно, $\beta \leq 10 \text{ K/мин}$) [52, 61]. Как отмечалось в монографии [64], при моделировании сигнала ДСК следует использовать три приближения:

- «нулевое» (нет фазовых превращений и химических реакций),
- «первое» (есть фазовые превращения и химические реакции),
- «второе» (помимо фазовых превращений и химических реакций учитывается запаздывание выравнивания температуры в образце).

¹ Для этого требуется совершение работы по образованию новой поверхности раздела

В «нулевом» приближении, сигнал ДСК (DSC_0) оказывается пропорционален разности теплоёмкости исследуемого образца и образца сравнения ($C_{p,s} - C_{p,r}$) и скорости нагрева β с неким коэффициентом пропорциональности r (тепловым сопротивлением) [64]:

$$DSC_0 = -r \cdot (C_{p,s} - C_{p,r}) \cdot \beta. \quad (2.1)$$

В этом приближении описываются участки до и после фазовых превращений в отсутствие побочных химических реакций.

В «первом» приближении, вклад в сигнал ДСК, помимо приведенной выше величины, вносят тепловой поток в ходе фазового превращения (химической реакции) Φ_r и разность скорости изменения температуры эталона и образца $\left(\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}\right)$ [64]:

$$DSC_I = -r \cdot (C_{p,s} - C_{p,r}) \cdot \beta - \Phi_r - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}. \quad (2.2)$$

Чтобы определить теплоту и температуру фазового перехода, строится **базовая линия** – виртуальная линия, проведенная через границы интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю. Если теплоёмкость образца в ходе фазового перехода практически не изменяется, базовую линию моделируют **прямой линией**, если изменяется сильно (как, например, у воды), используют **сигмоидальную** (теплоёмкость до и/или после перехода слабо зависит от температуры) или **тангенциальную** базовую линии (теплоёмкость до и/или после перехода сильно зависит от температуры). Таким образом, вычитание базовой линии из сигнала ДСК позволяет исключить все вклады, кроме Φ_r , и площадь под получившейся кривой будет пропорциональна тепловому эффекту процесса. Коэффициент чувствительности (пропорциональности) определяется по результатам калибровки с использованием веществ-стандартов [64].

Температуру фазового перехода первого рода, к которым относится, в частности, плавление индивидуального соединения А, определяют по $T_{A,onset}$ – температуре, соответствующей точке пересечения экстраполированной в область пика базовой линии и касательной к точке перегиба на левом плече пика на кривой ДСК [64].

Во «втором» приближении делается поправка на запаздывание температуры образца, которое зависит от скорости теплообмена между сенсором и тиглем, тиглем и образцом [64]:

$$DSC_I = DSC_{II} - \tau_1 \tau_2 \left(\frac{d^2 \Delta T_{SR}}{dt^2} \right). \quad (2.3)$$

Поглощение и выделение тепла не происходит мгновенно, поэтому при фазовом переходе первого рода температура образца некоторое время сохраняется равной $T_{A,onset}$. За-

вершению процесса соответствует пик на кривой ДСК, после чего происходит «догрев» образца до заданного температурной программы. Если бы не было «запаздывания» сигнала ДСК (формула 2.3), то температура пика $T_{A,peak}$ совпадала бы с $T_{A,onset}$.

Как отмечалось ранее, большинство растворов систем вода-соль цинка имеет сильную склонность к переохлаждению [25, 58, 59, 60]. Предварительный эксперимент с растворами системы метансульфонат цинка - вода показал возможность подбора температурной программы, приводящей к равновесной кристаллизации, поэтому данный метод был выбран в настоящей работе для исследования фазовых равновесий только этой системы.

2.2.2. Методы определения активностей компонентов жидкой фазы

Для параметризации моделей, описывающих избыточную энергии Гиббса систем вода-электролиты, традиционно используют три типа данных²: объёмные свойства, калориметрические данные (теплоёмкости и теплоты смешения), среднеионные коэффициенты активности и осмотические коэффициенты (коэффициенты активности воды), причём в последнем случае более надёжными считаются данные, полученные изопиестическим методом.

2.2.2.1. Измерения среднеионных коэффициентов активности

В связи с существенными различиями в температурах плавления большинства электролитов и воды и сложностью определения её концентрации в расплавах, определение активности электролита через равновесие жидкость-твёрдое (криоскопия) затруднено и практически не применяется при исследовании подобного рода систем. Также по ряду причин (разница в температурах плавления, строении расплава и раствора электролита в полярном растворителе) для растворённого вещества чаще всего принимается асимметричная система сравнения. При подобном выборе системы сравнения для расчёта активностей электролита в насыщенных растворах по данным о растворимости приходится привлекать модельные представления [65, 66], т.е. не удастся однозначно соотнести измеряемое свойство и значение коэффициента активности.

Метод электродвижущих сил (ЭДС) позволяет непосредственно получить активность растворённого вещества-электролита в широком концентрационном диапазоне [65, 66]. Для определения активности некоторой соли M_nX_m в бинарном (или многокомпонентном) растворе концентрацией m (тогда концентрация M^{Z+} в растворе будет m_M , а X^{Z-} - m_X) в ячейке без жидкостного соединения требуется, чтобы были два электрода, обратимые по M^{Z+} и по X^{Z-} , соответственно. Тогда равновесный потенциал (E) элемента:

² Перечислены в порядке повышения весов, приписываемых данным при построении термодинамических моделей растворов электролитов [59]

«электрод, обратимый по $M^{Z+}|M_nX_m, \dots, H_2O|$ электрод, обратимый по X^{Z-} », у которого стандартный потенциал равен E° , связан с активностью соли уравнением Нернста [65]:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{|Z+|F} \ln a_{M_nX_m} = E^\circ - \frac{RT}{|Z+|F} \ln \gamma_{\pm}^{n+m} m_M^n m_X^m \quad (2.4)$$

Чтобы такой обратимый электрод можно было использовать для определения термодинамических свойств, должно выполняться три условия [65]:

- обменный ток в ячейке должен быть высоким, чтобы быстро устанавливалось равновесное значение потенциала;
- концентрации реагентов должны быть постоянны или известны,
- на электроде не должно идти побочных реакций (или они должны иметь пренебрежимо малую скорость).

В системах, представляющих интерес с точки зрения настоящей работы, есть следующие катионы: Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} . Для них в качестве обратимого по ионам электрода можно использовать амальгамные и ион-селективные стеклянные электроды. Для обоих типов электродов в случае Na^+ и Ca^{2+} возможна побочная реакция замещения металла в амальгаме (например, на цинк), а в случае амальгамного электрода – реакция металла, растворенного в ртути, с водой [65]. Поэтому потенциалы как стеклянного ион-селективного, так и амальгамного электрода для щелочных металлов зачастую плохо воспроизводимы [65]. Ион-селективные стеклянные электроды для Zn^{2+} достаточно редки, в отличие от амальгамного, который дает воспроизводимые результаты для ячеек с солями цинка [67, 68].

Для ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} и NO_3^- , Cl^- могут использоваться полимерные ион-селективные электроды и ион-селективные электроды с жидкостным обменом, однако такие электроды, как правило, работают только в разбавленных растворах в ограниченном интервале температур. Создание ион-селективного электрода для $CH_3SO_3^-$ представляет собой отдельную нетривиальную задачу. Селективность любых ион-селективных электродов заметно падает в смешанных растворах [65], линейность зависимости потенциала от активности может снижаться с повышением ионной силы раствора [65], а воспроизводимость потенциала хуже, чем для других вариантов электрохимических ячеек (с амальгамным электродом или электродом II-го рода), из-за чего использовать подобные электроды в настоящей работе не представляется возможным.

В качестве обратимого электрода для Cl^- можно использовать каломельный [69] и хлорсеребряный электроды [68], которые приводят к воспроизводимым результатам. Так, например, наблюдается хорошее согласие результатов электрохимических опытов и результатов осмотических измерений в бинарных системах [70, 71]. Для NO_3^- и

CH_3SO_3^- сложно подобрать электрод II-го рода из-за высокой растворимости большинства соединений с этими ионами. Газовый электрод Pt, Cl_2 и C, Cl_2 , предлагавшийся для хлоридов в работе [72], оказался малоэффективен при низких температурах, а для NO_3^- , CH_3SO_3^- невозможно подобрать газовый электрод с единственной реакцией.

Учитывая изложенное выше, следует сделать вывод, что в исследуемых системах с точностью, требуемой для термодинамического моделирования, можно определить только среднеионные коэффициенты хлорида цинка (который присутствует не во всех системах). Если учесть большую ошибку и меньшую воспроизводимость среднеионных коэффициентов активности для концентрированных растворов по сравнению с активностями растворителя, то в настоящей работе было решено отказаться от использования метода ЭДС.

2.2.2.2. Измерение активности растворителя

Активность растворителя можно определить, изучая

- равновесие жидкость-пар,
- равновесие жидкость-твёрдое (криоскопия),
- равновесие между двумя жидкостями, разделенными полупроницаемой мембраной (осмометрия) [65, 66].

Последние два способа менее удобны, чем первый, по следующим причинам. Криоскопия не позволяет получить концентрационную зависимость активности растворителя при постоянной температуре в ненасыщенных растворах, при этом для получения надежных данных требуется поддерживать и регистрировать температуру с высокой степенью точности (на уровне 0.005 K). Для реализации метода осмометрии следует подобрать полупроницаемую мембрану, чтобы она пропускала только молекулы растворителя, что часто вызывает затруднения на практике, если растворенное вещество имеет малый размер [65].

Подробное описание большинства методов исследования равновесия жидкость-пар приводится в монографиях [73, 74]. Изучаемые нами системы относятся к водно-электролитным, поэтому в данном разделе рассмотрены только те методы, которые подходят для изучения подобного рода систем [65, 66]. Основное допущение при интерпретации результатов измерений давления насыщенного пара в таких системах при температурах, близких к комнатной ($-20 \div 50$ °C), заключается в том, что единственным летучим компонентом является вода. В качестве примера рассмотрим систему $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$: температура кипения ZnCl_2 при 1 атм существенно выше таковой для воды и равна 732 °C [75], давление насыщенного пара даже над чистым ZnCl_2 в выбранном температурном диапазоне будет на несколько порядков ниже давления насыщенного пара над чистой водой: при температурах ниже 428°C давление насыщенного пара чистого хлорида цинка будет ниже 1 мм рт. ст. /

133.3 Па (таблица 2.1). Кроме того, в подобных системах наблюдается ограниченная растворимость солевых компонентов в растворителе, вследствие чего в этих системах нецелесообразно использовать дистилляционный, циркуляционный метод [73, 74] и метод потока, описанный в монографии Хала [74].

Таблица 2.1. Давление насыщенного пара ZnCl_2 [75]

$T, ^\circ\text{C}$	428	481	508	536	566	584	610	648	689	732
$P, \text{кПа}$	0.1	0.7	1.3	2.7	5.3	8.0	13.3	26.7	53.3	101.3

Учитывая специфику изучаемых систем, на практике могут применяться следующие способы определения активности летучего компонента: **эбулиоскопия, метод струи инертного газа, изопиестический метод и статический метод давления насыщенного пара.**

Эбулиоскопический метод заключается в измерение температуры кипения раствора и сравнении ее с T_b чистого растворителя [73, 74]. По определению температуры кипения, суммарное давление насыщенных паров при этой температуре будет равно внешнему давлению. Если летучий компонент один, то таким образом определяется температура, при котором его давление насыщенного пара равно внешнему. В большинстве реализаций этого метода [73, 74] внешнее давление равно атмосферному. Для снижения влияния различных факторов, влияющих на перегрев кипящей жидкости и возникновение градиента температуры в сосуде (например, поверхностное натяжение жидкости, повышающее давление, требуемое для выделения пузырьков пара, и гидростатическое давление столба жидкости, повышающее внешнее давление у дна сосуда) используются различные конструкции – эбулиометры [73, 74].

Недостатком этого метода является получение данных, относящихся к разным температурам для ряда ненасыщенных растворов. Также температурный диапазон применимости этого метода (выше 100°C) при атмосферном давлении заведомо превышает диапазон, представляющий интерес в рамках этой работы ($-20 \div 50^\circ\text{C}$). Поддержание пониженного внешнего давления с требуемой точностью для снижения температуры, к которой будут относиться получаемые данные, трудно реализуемо на практике, поэтому этот метод не подходит для получения требуемого набора данных в настоящей работе.

Метод струи инертного газа заключается в насыщении парами исследуемых веществ потока газа-носителя, инертного относительно компонентов измеряемой системы (например, аргона или воздуха, если компоненты устойчивы к окислению) [66, 73].

К достоинствам этого метода можно отнести возможность получения данных как об общем, так и парциальном давлении пара нескольких летучих компонентов (что нельзя сделать, например, статическим или изопиестическим методом) при постоянной температуре в широком концентрационном диапазоне [66, 73]. Однако, в системах, представляющих интерес с точки зрения настоящей работы, присутствует только один летучий компонент, поэтому нет необходимости определять состав пара. При этом у описанного выше метода есть ряд недостатков: длительность эксперимента, рост ошибки эксперимента и снижение воспроизводимости данных при достижении давления пара значений выше 100 мм рт. ст. и сравнительно большой расход веществ (что критично в случае систем, содержащих метансульфонат цинка, который требуется предварительно синтезировать). Поэтому в настоящей работе данный метод использован не был.

Изопиестический метод заключается в том, что в изолированной системе (например, термостатируемом вакуум-эксикаторе) есть несколько подсистем, в которых массоперенос осуществляется через общую газовую фазу. При этом невозможен массоперенос в жидкой фазе, например, подсистемы представляют собой отдельно стоящие стеклянные сосуды с растворами с известной начальной массой. За счет имеющейся разницы химических потенциалов растворителя в растворах растворитель из сосудов, содержащих смеси с большим равновесным давлением пара, начинает «перегоняться» в растворы с меньшим давлением пара. Чтобы определить это давление, в один из сосудов помещают стандартный раствор, для которого хорошо известна зависимость насыщенного давления пара от состава. При установлении равновесия в системе возникает некоторое постоянное давление насыщенных паров летучих компонентов. Растворы, над которыми создаётся одинаковое насыщенное давление пара летучих компонентов, называются изопиестическими. На практике этим методом обычно исследуются системы с одним летучим компонентом-растворителем и нелетучими растворёнными веществами. Измеряя массу сосудов с раствором до и после опытов, можно определить конечную концентрацию раствора и соотнести с ней определенное значение давления насыщенного пара воды [65, 66. 73, 74].

Чтобы поддерживать постоянную температуру в системе без градиента по температуре внутри неё, между всеми подсистемами должен быть хороший термический контакт, но при этом сама система должна обладать высокой термической инертностью в целом. В простейшей конструкции это реализуется за счёт добавления соединений из материала с хорошей теплопроводностью между и вокруг сосудов, например, фольги (использование непосредственно металлических сосудов не всегда возможно из-за коррозионной активности

солей). При этом сами сосуды помещают на подставку из массивного куска металла, например, меди [65, 66]. Для регистрации температуры используют термобатареи или термометры сопротивления [65, 66].

Система может достигать состояния равновесия от 3-4-х суток (концентрированные растворы) до 4-х недель (разбавленные и вязкие растворы). Для ускорения времени достижения равновесия из эксикатора предварительно откачивают воздух, а также подбирают исходные концентрации исследуемых и стандартных растворов близкими к ожидаемым изопиестическим [65, 73, 74]. Для растворов с концентрациями выше 0.1 моль/кг (вплоть до насыщенных растворов) этот метод является одним из самых точных (погрешность измеряемой величины не превышает 0.02%, в редких случаях 0.5%) и воспроизводимых среди методов измерения давления пара [65, 66], поэтому этим данным обычно приписывают более высокие весовые коэффициенты при получении самосогласованного набора термодинамических данных, как например, в критическом обзоре Goldberg [71]. Кроме того, этот метод позволяет определять равновесное давление пара над растворами в нескольких системах одновременно.

Недостатками этого метода являются длительность установления равновесия, плохая воспроизводимость результатов для растворов с концентрацией менее 0.1 моль/кг электролита, сложность поддержания постоянной температуры при температурах, отличных от комнатной (и длительные времена эксперимента при пониженных температурах), а также необходимость точного определения активностей растворителя в стандартных растворах другими методами, поскольку изопиестический метод является относительным [65, 66].

Статический метод заключается в непосредственном измерении давления насыщенного пара над жидкостью или раствором при постоянной температуре с помощью измерительной системы [66, 73, 74]. В качестве измерительных приборов используют различные типы манометров – жидкостные (например, ртутный [73] или с *n*-бутилфталатом [66]), с механической мембраной [73], емкостные [73, 76, 77]. При этом регистрируется либо абсолютная величина давления [49, 52, 53] или разностная (по сравнению с чистым растворителем или другим стандартом) [66].

Обычно в жидкости присутствуют растворенные газы. Чтобы давление над раствором создавалось только компонентами исследуемой системы, необходимо провести процедуру дегазации – удаления растворённых газов. Её можно осуществить несколькими способами: проводя циклические процедуры вымораживания и вакуумирования раствора, вакуумированием жидкости при перемешивании и кипячением [66, 73, 74]. Первый способ

может оказаться неэффективным, если при образовании твёрдой фазы возможны включения в нее газов, а последний – непригоден для большинства исследуемых растворов из-за вероятности протекания гидролиза.

Если в системе присутствует только один летучий компонент, то определяемое давление пара будет соответствовать его парциальному давлению насыщенного пара при установлении равновесия. Достоинством этого метода является достаточно простая аппаратурная реализация и меньшие времена достижения состояния равновесия. Недостатками метода является необходимость проводить длительную процедуру дегазации, которая может оказаться неполной, из-за чего полученные результаты будут недостаточно точными, и используемое приближение идеального раствора в газовой фазе для оценки активности растворителя. Однако, в случае установки, разработанной в лаборатории химической термодинамики [77, 76], была отработана надёжная процедура дегазации, а поправка на неидеальность газовой фазы при получаемых давлениях насыщенного пара (ниже 50 мм. рт. ст.), как было показано в ходе многочисленных опытов, оказывается меньше случайной погрешности эксперимента.

Поэтому этот метод был выбран для определения активностей растворителя во всех системах в настоящей работе. Реализация этого метода, выбранная в настоящей работе и подробно описанная в [77, 76], представлена в п. 3.1.5. Экспериментальной части.

2.2.3. Экспериментальные методы определения объёмных свойств растворов

Объём при постоянной температуре отображает изменение энергии Гиббса системы с давлением:

$$V = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n, T = \text{const}} , \quad (2.5)$$

поэтому измерения объёмных свойств являются необходимым этапом построения полной термодинамической модели системы. Удельный объём фазы можно измерить непосредственно или рассчитать по результатам измерения плотности. Для жидкостей глушения, являющихся основным объектом изучения настоящей работы, плотность является одним из ключевых параметров, поэтому далее более подробно рассматриваются именно способы измерения плотности.

Ареометрический метод измерения плотности основан на разнице силы Архимеда в средах с разной плотностью. Этот метод может быть реализован в виде «гидростатических» весов или градуированного ареометра [78]. Конструкция «гидростатических» весов предусматривает возможность взвешивания груза в разных средах (т.е. это рычажные

весы). Если при взвешивании тела объема v на воздухе, который имеет плотность ρ , «гидростатические» весы показывают массу m , а при взвешивании тела в исследуемой жидкости - m' , то плотность жидкости ρ' , в которую погружается тело, равна [78]:

$$\rho' - \rho = \frac{m - m'}{v} \quad (2.6)$$

По сравнению с весовыми методами, конструкция «гидростатических» весов упрощает термостатирование исследуемой жидкости. Однако к недостаткам этого метода стоит отнести необходимость тщательно градуировать рычажные весы и использование больших количеств исследуемой жидкости и, как следствие, длительность достижения термического равновесия, если тело известного объема V погружается в такую жидкость.

В работе Ewing and Mikovsky [27] для измерения плотностей пересыщенных растворов предлагается «обратная» реализация этого метода. Суть его заключается в следующем: произвольный (неизвестный) объем раствора взвешивают на воздухе (m), после чего раствор в бюксе погружается в гептан, взаимно нерастворимый с водными растворами. Гептан полностью вытесняет воздух из бюкса. Плотность гептана (ρ') известна и заведомо меньше плотности раствора. Определив массу бюкса с раствором в гептане и сделав поправку на массу и объем бюкса, по формуле (3.6.) можно найти объем раствора V и его плотность при фиксированной температуре.

Весовые методы основаны на измерении значений массы и объема жидкости, с помощью которых находят значение плотности. Для точного определения объема применяют мерные колбы (пикнометры) [78]. Пустой и заполненный исследуемой жидкостью пикнометр взвешивают на прецизионных весах. Объем пикнометра вычисляют по взвешиванию жидкости с точно известной плотностью при постоянной температуре. Так как при разогреве пикнометр расширяется, при точных измерениях следует предварительно проверять зависимость его объема от температуры. Точные измерения (с погрешностью менее 0.1%) проводят в пикнометрах объемом 30 мл [78].

Основными недостатками этого метода являются большая погрешность измерения объема для большинства пикнометров (0.1-0.5 %) и сложность термостатирования систем с достаточной точностью. Несмотря на это, существует ряд работ, в которых авторам удалось достичь погрешности плотности $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл и 0.005°C – погрешности температуры [79].

Вибрационный метод является модификацией весового метода. Тонкую U-образную трубку (капилляр) из инертного вещества заполняют исследуемым веществом. Электромеханическая система возбуждает собственные колебания капилляра, частота которых обратно пропорциональна квадратному корню из массы капилляра. Поскольку ка-

пилляр имеет постоянный объём при заданной температуре, плотность исследуемого вещества оказывается обратно пропорциональной частоте колебаний, возведенной в квадрат. Таким образом, период колебаний U-образной трубки датчика плотномера, заполненной исследуемой средой, и плотность этой среды связаны между собой соотношением [78]:

$$\rho = A * \tau^2 + B, \quad (2.7)$$

где ρ – плотность исследуемой среды (г/см^3); τ – период колебаний U-образной трубки датчика плотномера (мс); A, B – калибровочные коэффициенты. Эти коэффициенты определяют, измеряя периоды колебаний для жидкостей с известной плотностью (аттестованных стандартов).

Продолжительность измерения зависит от продолжительности установления теплового равновесия между помещенным в термостат держателем и заполненной средой капилляром. Поскольку в капилляре находится малый объём вещества, процедура термостатирования упрощается. Погрешность определения плотности обычно составляет $\pm 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$. Необходимое для измерения количество исследуемого вещества около 1-2 мл [78].

К недостаткам этого метода стоит отнести необходимость проводить калибровку плотномера по аттестованным стандартам при выбранных температурах. Однако у этого метода есть достоинства, которых в совокупности нет у вышеперечисленных методов, – экспрессность, малый объём пробы, высокая точность термостатирования и низкая погрешность измерения, поэтому в настоящей работе именно этот метод был выбран для определения плотностей смесей во всех исследованных системах.

2.2.4. Метод Лалиберте оценки объёмных свойств растворов

Для оценки объёмных свойств солевых растворов широко используется метод Laliberte [19, 20]. Суть его заключается в том, что удельный объём водного раствора электролита A представляется в виде суммы двух вкладов – от чистого растворителя и от растворённого вещества. Второй вклад называется «кажушимся объёмом» (так как на самом деле в этот вклад также входит избыточная часть парциального мольного объёма воды) и описывается эмпирической дробно-рациональной функцией от массовой доли воды, $w_{\text{H}_2\text{O}}$, $w_{\text{H}_2\text{O}}$ и температуры:

$$\bar{V}_i = \frac{1}{\rho_{app,i}} = 1 / \left(\frac{(1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) + c_2 + c_3 \cdot t}{(c_0 \cdot (1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) + c_1) \cdot \exp(0.000001 \cdot (t + c_4)^2)} \right) \quad (2.8)$$

где c_k (k принимает значения от 0 до 4) – параметры для выбранной соли, t – температура в $^{\circ}\text{C}$.

Плотность многокомпонентного раствора в рамках этой модели рассчитывается с помощью правила смешения следующим образом:

$$\rho = 1 / \left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \sum_i \frac{w_i}{\rho_{app,i}} \right) \quad (2.9),$$

При оценке плотности принимается допущение, что «кажущийся объём» многокомпонентного раствора зависит только от общего количества неводных компонентов ($1 - w_{H_2O}$), при этом пренебрегают взаимодействием между неводными компонентами системы. В записанных выше формулах 2.8 -2.9 приняты следующие обозначения: ρ_{H_2O} - плотность воды, w_{H_2O} и w_i - массовые доли воды и растворенных солей, соответственно, $\rho_{app,i}$ - кажущаяся плотность растворенного соединения, обратная кажущемуся объему, занимаемому этим соединением ($\bar{V}_i$), рассчитываемая по формуле 2.8.

Для аппроксимации плотности чистой воды (ρ_{H_2O}) Laliberte [19, 20] предложил использовать уравнение:

$$\rho_{H_2O} = \frac{999.83962 + 16.945176 \cdot t - 0.0079870401 \cdot t^2 - 4.6170461 \cdot 10^{-5} t^3 + 1.0556302 \cdot 10^{-7} t^4 - 2.8054253 \cdot 10^{-10} \cdot t^5}{1 + 0.01687 \cdot t} \quad (2.10)$$

Основное достоинство этой модели заключается в том, что она хорошо описывает объемные свойства большого числа бинарных водно-солевых систем в широком концентрационном (вплоть до насыщенных растворов) и температурном интервале, при этом используется всего 5 параметров для одной системы.

Модель Лалиберте эмпирическая, предлагаемые наборы параметров, в целом, могут хорошо аппроксимировать данные, но обладать плохой предсказательной способностью, либо приводить к нефизичному поведению прогнозируемых величины. Учитывая, что растворимость солей в многокомпонентных системах редко превышает растворимость в бинарных подсистемах, модель Лалиберте должна обладать неплохой предсказательной способностью при качественном описании свойств растворов бинарных подсистем. Однако, как и любая модель, в основу которой положены правила смешения бинарных параметров, она наследует ряд недостатков такого типа моделей. Прежде всего, это ухудшение описания в многокомпонентных системах с сильными взаимодействиями между компонентами (образование ассоциатов и т.д.), к которым можно отнести и большинство растворов солей цинка.

Таблица 2.2. Параметры модели Лалиберте для оценки плотности растворов электролитов в воде [19]

Электро- лит	c_0 , кг/м ³	c_1 , кг/м ³	c_2 , безразмерный	c_3 , 1/°C	c_4 , °C	Макс. w^*	T , °C
NaCl	-0.00324	0.063635	1.013714	0.014595	3317.349	0.2658	0÷140
ZnCl ₂	2048.256	367.8993	-0.00687	0.001184	505.031 7	0.5195	15÷75
Zn(NO ₃) ₂	8.526692	-10.82	-2.36039	0.006126	-2660.09	0.5952	5÷95
Ca(NO ₃) ₂	57.33634	538.0543	1.000087	0.007202	1438.414	0.7682	25÷60

*Массовая доля электролита самого концентрированного раствора, плотность которого учитывалась при оптимизации

2.3. Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в бинарных системах вода – соль цинка

Несмотря на то, что фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в большинстве бинарных систем вода - соль цинка исследовались многими коллективами, по ряду причин (сложности получения чистых солей, гигроскопичности этих соединений, большого числа кристаллогидратов, образующихся в таких системах, комплексообразования в растворах, высокой вязкости и плотности растворов и т.д.) полученные данные не всегда хорошо согласуются между собой.

В этой части обзора литературы представлены сведения о граничных бинарных системах, образующих трехкомпонентные системы, представляющие интерес с точки зрения создания композиций для технических жидкостей: ZnCl₂-H₂O, Zn(NO₃)₂-H₂O и Zn(CH₃SO₃)₂-H₂O. Приведен обзор работ, посвященных фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз в этих системах, и достаточно подробно рассмотрены структуры кристаллогидратов солей цинка, поскольку такие данные необходимы для идентификации фаз и определения их стехиометрии.

Следует отметить, что точность определения термодинамических свойств напрямую зависит от чистоты используемых соединений и точности установления концентраций для смесей, которые готовят из веществ, не образующих весовые формы. Соли цинка крайне гигроскопичны и склонны к гидролизу, что приводит к образованию коллоидов в разбавленных растворах, а pH концентрированных растворов приближается к 1-2 [79, 80], поэтому при анализе литературных данных следует обращать особое внимание на качество паспортизации исследованных образцов.

Наиболее тщательно к этому вопросу отнеслись в своих публикациях Rard и Miller [79, 80], представив набор данных по осмотическим коэффициентам и плотностям растворов ZnCl₂ как для составов, приготовленных из коммерчески доступного ZnCl₂, так и для

составов, приготовленных из HCl и ZnO высокой степени очистки (недостатком этого способа является невозможность достичь очень высоких концентраций по ZnCl_2). Отличия между результатами для смесей с разными прекурсорами ZnCl_2 авторы [79, 80] объясняли образованием Na_2ZnCl_4 в растворах коммерчески доступного ZnCl_2 .

2.3.1. Система $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

2.3.1.1. Фазовые равновесия

Подробные исследования фазовой диаграммы этой системы в широком интервале температур и концентраций проводились в конце XIX – начале XX века [21, 22, 81]. Область кристаллизации льда подробно изучали Biltz 1902 (цит. по [82, 83]), Chambers and Frazer 1900 (цит. по [82, 83]) и Jones 1893 (цит. по [82, 83]) с целью повышения точности экспериментальных данных для вычисления коэффициентов активности компонентов по температуре замерзания.

Следует отметить, что в этой системе наблюдается тенденция к образованию метастабильных фаз [82, 83], пересыщенных растворов и стёкол [60], так как водные растворы хлорида цинка обладают высокой плотностью [79] и вязкостью [84] (см. Приложение). Равновесие жидкость – твердое достигается крайне медленно, поэтому в ранних работах различных авторов присутствуют расхождения относительно состава твёрдой фазы в диапазоне $-20 \div 0^\circ\text{C}$ / $253.15 \div 273.15\text{ K}$. Из-за склонности растворов к стеклованию невозможно использовать динамические методы для изучения фазовых равновесий в системах на основе хлорида цинка [58, 59].

Критический анализ данных по растворимости ZnCl_2 и построение фазовой диаграммы системы $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ проводилось несколькими научными коллективами, результаты отражены в справочниках [82, 85, 86]. В работе Piuta с соавт. [83] приведены параметры модели eUNQUAC (вариант для электролитов) для расчета термодинамических свойств растворов и положения фазовых границ; при нахождении этих параметров были использованы данные большого числа оригинальных работ по изучению растворимости и термодинамики фаз в системе вода – хлорид цинка³. Так как все эти работы процитированы в [83], в настоящем обзоре они не дублируются.

³ Следует отметить, что при оптимизации параметров своей модели Piuta с соавт. [74] из всех наборов термодинамических данных для этой системы использовали только результаты Rap [62], в которых осмотический коэффициент был получен до 2.4 моль/кг, что значительно ниже растворимости в этой системе. Этот факт необходимо учитывать при анализе предсказательной способности модели в отношении значений термодинамических функций.

Несмотря на то, что в системе $\text{ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ предполагалось существование 5-и кристаллогидратов, до недавнего времени была известна только структура $\text{ZnCl}_2\cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$, определённая Follner и Brehler [87] и соотнесенная ими с фазой $\text{ZnCl}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ из работы Mylius und Dietz [81].

Hennings с соавт. [88] выделили монокристаллы $\text{ZnCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ и получили их структуры при 150 К. При обсуждении структуры $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ авторы работы [88] ссылаются на то, что подобная структура была также представлена в диссертации Robert J. Wilcox, а затем опубликована в статье [89]. В этой работе структура тригидрата соединения изучалась при 3-х температурах – 100, 208 и 254 К. Результаты определения структуры $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в обеих работах [88, 89] хорошо согласуются между собой. Структуры этих гидратов образованы тетраэдрами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и октаэдрами $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_n]^{2-}$ (параметры элементарных ячеек приведены в Приложении).

Фазовая диаграмма системы хлорид цинка – вода, основанная на экспериментальных данных работ [21, 22, 81], критическом анализе данных [85, 86] и сведений о кристаллических структурах гидратов [87, 88, 89] приведена на рисунке 2.2, особые точки диаграммы перечислены в таблице 2.3. По причинам, описанным выше, существование равновесной фазы со стехиометрией $\text{ZnCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ сомнительно, а координаты кривой ликвидус, полученные в этой области, следует, по-видимому, отнести к $\text{ZnCl}_2\cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2.3. Особые точки фазовой диаграммы системы $\text{ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ [22, 81, 21] (*)

Нонвариантное равновесие	Тип	Состав жидкости $w(\text{ZnCl}_2)$, %	t, °C / T, K
Лёд = L	К	0.0	0.0 / 273.15
Лёд + $\text{ZnCl}_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	51.0	-62 / 211.2
$\text{ZnCl}_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ = L + $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	П	61.5	-30 / 243.2
$\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = L + $\text{ZnCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	П	71.6	6.8 / 280.0
$\text{ZnCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ = L	К	75.2	12.5 / 285.7
$\text{ZnCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnCl}_2\cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	77.0	11.5 / 284.7
$\text{ZnCl}_2\cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ = L + ZnCl_2	П	81.3	28 / 301.2
ZnCl_2 = L	К	100	262 / 535.2

(*) К – конгруэнтное плавление, Э – эвтектика, П – перитектика, L – жидкость

При термодинамическом моделировании системы хлорид цинка – вода Piuta с соавт [83] учитывали существование 5-и твёрдых фаз – ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и льда. Поскольку для моногидрата $\text{ZnCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ нет кристаллографических данных, подтверждающих существование такого соединения, при моделировании системы эту фазу не учитывали.

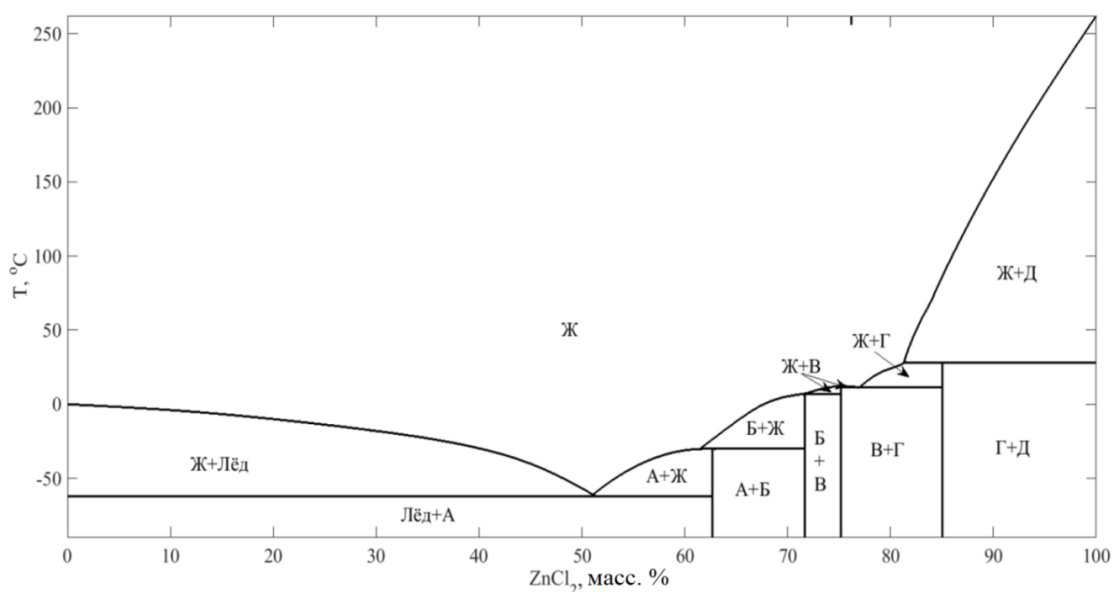


Рисунок 2.2. Фазовая диаграмма системы $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [21, 22, 81]. Л - лёд, Ж - жидкость, А - $\text{ZnCl}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, Б - $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, В - $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, Г - $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$, Д - ZnCl_2

Для решения задач настоящего исследования наибольший интерес представляет область температур $-30 \div 0^\circ\text{C}$, в которой должен быть устойчивым гидрат $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и $15\text{-}25^\circ\text{C}$, где стабильной будет фаза $\text{ZnCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$).

2.3.1.2. Термодинамические свойства фаз

Активности компонентов в растворах $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ исследовались разными коллективами с помощью нескольких независимых методов (см. таблицу 2.4); при этом наблюдалось некоторое расхождение между результатами измерений, полученных с помощью различных методов. Одной из первых попыток провести ревизию имеющихся экспериментальных данных при 298.15 К стала работа Stokes [70].

В 1981 году Goldberg [71] провел критический анализ всех имеющихся данных об активностях компонентов водных растворов ZnCl_2 , полученных разными методами (см. табл.3.5). Этот обзор позволил не только выявить имеющиеся расхождения в работах разных авторов, но и определить области, которые необходимо исследовать более подробно. Оказалось, что большинство авторов изучали либо составы с низкими, либо с очень высокими концентрациями. В дальнейшем, Rard and Miller продолжили изучение этой системы [80], определив осмотические коэффициенты растворителя в широком концентрационном диапазоне (см. таблицу 2.4).

Согласно Antiss и Pitzer [90], результаты работ [71] и [80] хорошо согласуются между собой; авторам [90] удалось описать оба набора данных в рамках единой термодинамической модели. В области концентрированных растворов (выше 13 кг/моль, что соответствует 63.9 масс.% при растворимости ZnCl_2 80.3 масс.% [86], и вплоть до 23 моль/кг ZnCl_2) осмотические коэффициенты определены только в одной работе – диссертации

Farrelly (цит. по [70]). Несмотря на то, что по классификации ИЮПАК, такие данные считаются предварительными, эти результаты можно считать вполне надежными. Они получены изопиестическим методом, в качестве стандарта использовались растворы H_2SO_4 , осмотические коэффициенты для которых известны из прямых измерений давления пара [70]. Следует отметить, что вплоть до концентраций $m = 22$ моль/кг ZnCl_2 результаты этих измерений также описываются моделью, предложенной в работе [90].

Таблица 2.4. Сводка работ по определению термодинамических свойств растворов $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Тип данных / метод	T , К	m , моль/кг	Примечание	Ссылка
Криоскопия	<273.15	0÷0.1		цит. по [82, 83]
		0÷0.4		цит. по [71]
Осмотический коэффициент/ изопиестический метод	298.15	0.3÷3.6 3.4÷13.1	стандарт - растворы NaCl стандарт - растворы CaCl_2	[80]
	298.15	3.3 ÷ 10.0 11.8 ÷ 23.2	стандарт - растворы CaCl_2 стандарт - растворы H_2SO_4 <i>стат. вес в [71] 1.00</i>	цит. по [70]
	298.15	0.2 ÷ 2.4	стандарт - растворы CaCl_2 <i>стат. вес в [71] 0.50</i>	цит. по [71]
	298.15	0.1 ÷ 3.2	стандарт - растворы KCl	[91]
	298.15	0.4÷2.4	стандарт - растворы KCl	[92]
Осмотический коэффициент/ давление пара	273.1 288.1	4.4 ÷ 21.8 4.4 ÷ 21.8	статический метод с наклонным ртутным манометром <i>стат. вес в [71] 0.00</i>	[93]
	298.15	0.5 ÷ 3.2	осмотические коэффициенты на 10-20% ниже, чем у других авторов, согласно [80] <i>стат. вес в [71] 0.00</i>	цит. по [71]
	333.6 353.6	0÷4.9 0÷4.9	статический метод (изотенископ) вариант изопиестического метода <i>стат. вес в [71] 0.00</i>	[72]
Среднеионные активности/ ЭДС	298.15	0.0004÷ 0.88	$\text{Zn-Hg(2 фазы)} \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{AgCl(тв)}, \text{Ag(тв)}$ <i>стат. вес в [71] 0.60</i>	[68]
	298.15	0.005 ÷ 0.86	$\text{Zn}^+ \text{ZnCl}_2(\text{p-p}, m_{\text{ref}}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg(ж)}-\text{Hg(ж)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}, m) \text{Zn}^-$ <i>стат. вес в [71] 0.20</i>	цит. по [71]
	298.15 308.15	0.005 ÷ 0.86	$\text{Zn}^+ \text{ZnCl}_2(\text{p-p}, m_{\text{ref}}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) \text{Hg(ж)}-\text{Hg(ж)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}, m) \text{Zn}^-$ <i>стат. вес в [71] 0.20</i>	[69]

Тип данных / метод	T , К	m , моль/кг	Примечание	Ссылка
	333.6 353.6	0.1÷25.0 0.1-28.7	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{Pt}, \text{Cl}_2$ непригоден для слишком разбавленных растворов, поэтому E° оценён с большой погрешностью [72], также приводятся ЭДС для $\text{Zn} \text{ZnCl}_2(\text{p-p}, m_{\text{ref}}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{Zn}$ $\text{Pt}, \text{Cl}_2 \text{ZnCl}_2(\text{p-p}, m_{\text{ref}}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{Pt}, \text{Cl}_2$ но не хватает табулированных значений транспортных коэффициентов для оценки $\gamma_{\pm}$ [71]	[72]
	283.15÷ 313.15	0.003÷2.8	$\text{Zn-Hg}(2 \text{ фазы}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{AgCl}(\text{тв}), \text{Ag}(\text{тв})$ <i>стат. вес в [71] 1.00</i>	[91]
	298.15	0.7÷12	$\text{Hg}(\text{Zn}, \text{ж}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{AgCl}(\text{тв}), \text{Ag}(\text{тв})$ <i>стат. вес в [71] 0.50</i>	[67]
	298.15	0.4÷3.3	$\text{Hg}(\text{Zn}, \text{ж}) \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{Hg}(\text{ж})$ <i>стат. вес в [71] 0.00</i>	цит. по [71]
Теплота разбавления/калориметрия смешения	298.15	0÷1	калибровка калориметра по эффекту Джоуля	[94]
Объёмные свойства/определение плотности	298.15	0÷3	не приводят исходные данные, только результаты аппроксимации полиномиальной зависимостью	[94]
	298.15	0÷2.5		[95]
	298.15	0÷7.32	весовой метод, пикнометр	[79]
	298.15÷ 348.15	0.2÷3.0	весовой метод, определение объёма с помощью ртутного "весового" дилатометра	[23]
	288.15÷ 328.15	0÷3.0	вибрационный плотномер	[96]
	298.15	0÷8.0	вибрационный плотномер; концентрацию концентрированного исходного раствора получали из плотностей, определяя плотности разбавленных растворов и используя калибровку по данным [79]	[84]
	298.15	29.9	весовой метод	[97]
	273.15	14.6	весовой метод, пикнометр	[98]
	298.15	1-24	ареометрический метод, вариант из [27]	[99]

Хлорид цинка в растворе склонен к комплексообразованию, что отражается на концентрационной и температурной зависимости среднеионных коэффициентов активности

ZnCl_2 и таких физико-химических свойствах раствора, как скорость звука [99] и числа переноса [84]. Так, в растворах хлорида цинка основным переносчиком заряда является отрицательный ион $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ вместо положительного Zn^{2+} [84]. Особенности поведения хлорида цинка в растворе иллюстрирует рисунок 2.3, на котором приведены зависимости среднеионных коэффициентов активности солей магния и цинка (перхлоратов, нитратов, иодидов, бромидов, хлоридов) от $\sqrt{m}$. Видно, что наибольшие отличия наблюдаются для хлоридов и бромидов, что связано с образованием различных комплексных форм в случае галидов цинка и отсутствием таковых у магния [100].

В растворах $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ наблюдается достаточно выраженная температурная зависимость коэффициентов активностей воды и среднеионных коэффициентов активности соли, которая намного сильнее, чем, например, в растворах $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ (рисунок 2.4).

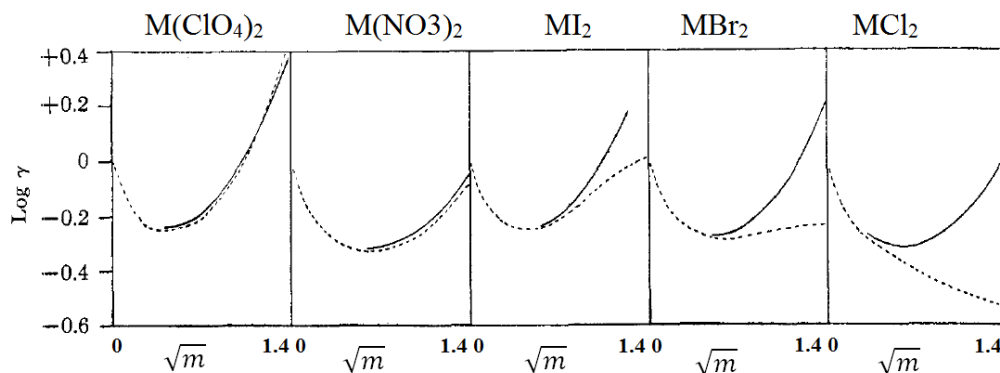


Рисунок 2.3. Логарифм среднеионных коэффициентов активности солей магния (сплошная линия) и цинка (пунктир) как функция $m^{1/2}$ [100]

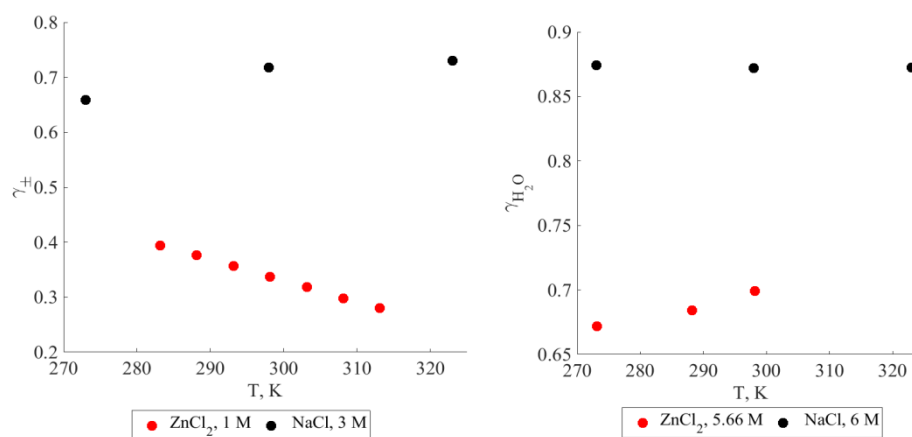


Рисунок 2.4. Зависимость среднеионного коэффициента активности соли (а) и коэффициента активности воды (б). Данные для растворов NaCl взяты из работы [101], для растворов ZnCl_2 из [91], [93], [70]).

Помимо активностей компонентов, для растворов $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ измерены теплоты разбавления растворов и объёмные свойства (см. таблицу 2.4). Экспериментальные значе-

ния плотности растворов в этой системе в концентрационном диапазоне $0 \div 8$ моль/кг и температурном интервале $15 \div 75^\circ\text{C}$ / $288.15\text{-}348.15$ К [23, 96, 79, 84] были использованы в работах Laliberte [20, 19] при разработке метода оценки плотностей растворов электролитов. Параметры модели приведены выше в таблице 2.2. Следует отметить, что экспериментальных данных для концентрированных растворов, особенно при отличной от комнатной температуре, немного [98, 97, 99]. Эти данные не были использованы при определении параметров модели Лалиберте в [20, 19], в связи с чем можно ожидать не лучшее описание плотности концентрированных растворов.

Как показал обзор литературы, бинарная подсистема $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ изучена достаточно подробно, поэтому нет необходимости в проведении уточняющего эксперимента по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. Однако не исключено, что при переходе к трехкомпонентным растворам возникнет необходимость в уточнении параметров модели Лалиберте для описания свойств концентрированных смесей.

2.3.2. Система $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

2.3.2.1. Фазовые равновесия

Фазовые равновесия в системе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ также преимущественно изучались в конце XIX – начале XX века [24, 102, 103]. В более поздних работах неоднократно отмечали расхождение с полученными ранее результатами. Так, при изучении трёхкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$ при -20 и -35°C ($253.15\text{-}238.15$ К) Ibnfassi с соавт. [104] наблюдали образование двух кристаллогидратов – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Состав второго гидрата является спорным; в работах [24, 103] считают, что существует фаза $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в то время как авторы [104] и [30] приписывают ему формулу октагидрата.

Из всех кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллическая структура известна для четырех соединений: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [105], $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [106, 107], $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [108] и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [109]. В этих соединениях атом цинка координирован октаэдрически атомами кислорода воды ($n = 1, 2, 4, 6$) и нитрат-ионов ($n = 1, 2, 4$). Параметры ячейки для кристаллогидратов, устойчивых в этой системе, приведены в Приложении.

Диаграмма, основанная на экспериментальных данных [24, 102, 103] и критическом анализе имеющейся информации [85, 86] представлена на рисунке 2.5, особые точки приведены в таблице 2.5. Несмотря на то, что нет в литературе нет кристаллографических данных, подтверждающих существование $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, излом ликвидуса и анализ осадков, согласно данным работ [21, 22, 81], позволяют считать, что такое соединение существуют, однако для подтверждения этого заключения необходимо выделить монокристаллы и провести PCA.

Таблица 2.5. Особые точки фазовой диаграммы системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [24, 102, 103]

Нонвариантное равновесие	Тип	Состав жидкости $w(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$, %	t , °C / T , K
Лёд = L	К	0.0	0 / 273.2
Лёд + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	39.0	-32.0 / 241.2
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = L + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	П	44.6	-17.5 / 255.7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	К	63.7	36.4 / 309.6
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	65.8	35.1 / 308.3
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = L	К	72.5	45.5 / 318.7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = L	Э	78.0	37.0 / 310.2
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = L	К	84.0	55.0 / 328.2
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = L	Э	86.3	52.0 / 325.2

(*) К – конгруэнтное плавление, Э – эвтектика, П – перитектика, L – жидкость

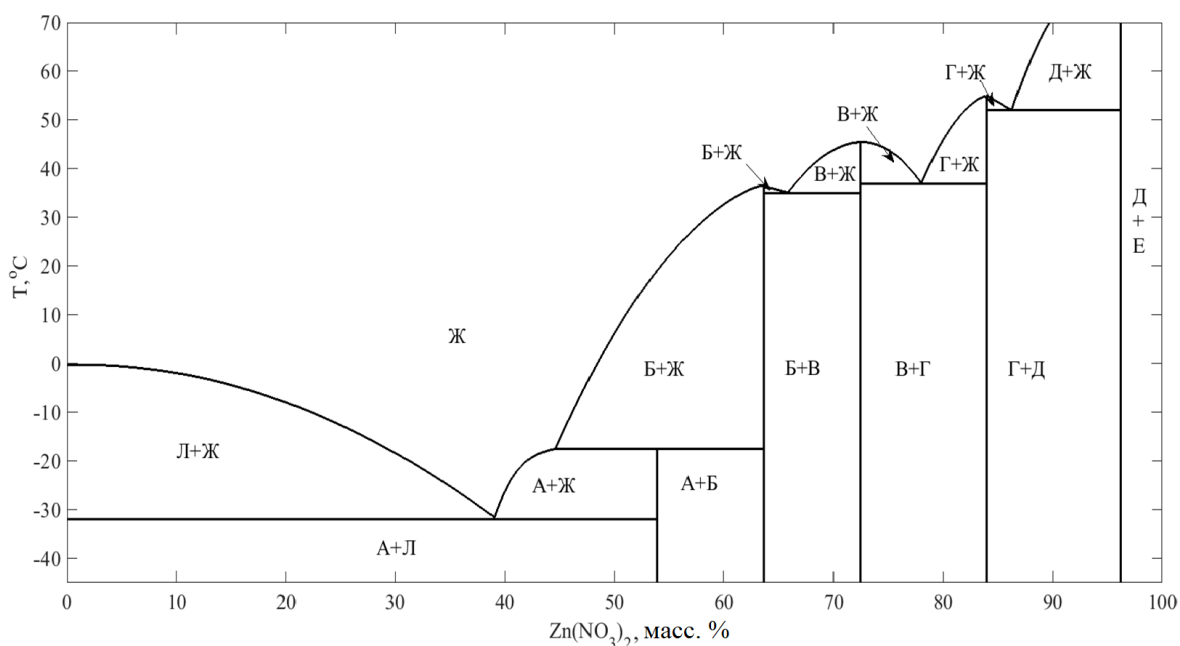


Рисунок 2.5. Фазовая диаграмма системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [21, 22, 81]. Л – лёд, Ж – жидкость, А – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Б – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, В – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Г – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Д – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В температурном интервале, представляющем интерес с точки зрения настоящей работы, в бинарной системе устойчивы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.3.2.2. Термодинамические свойства фаз

Термодинамические данные, найденные в литературе для растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, представлены в таблице 2.6. В обзоре Goldberg [71] проведен критический анализ всех имеющихся работ по определению активностей компонентов раствора системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Результаты изопиестических измерений, включённых в обзор [71] и полученных позднее

[110], согласуются друг с другом во всем диапазоне концентраций до 7 моль/кг. Данные, полученные непосредственным измерением давления насыщенного пара, согласуются несколько хуже [71]. Результаты, полученные с помощью гигрометра [111, 112], заведомо имеют более высокое стандартное отклонение (несколько сотых a_w), чем полученные измерением $P(\text{H}_2\text{O})$ (меньше 1 сотой a_w) [113]. Из-за трудности подбора обратимого электрода для нитрат-иона, данные по ЭДС представлены только для ячеек с жидкостным соединением [100], без возможности пересчёта на среднеионные коэффициенты активности соли [71].

Как видно из рисунка 2.3 (п. 2.3.1.2), зависимость среднеионного коэффициента активности нитрата цинка от $\sqrt{m}$, полученная в представлении полной диссоциации соли на катионы и ионы, практически не отличается от аналогичной кривой для нитрата магния [100], так как для нитрата цинка, в отличие от хлорида, образование устойчивых комплексов в растворах не характерно [114, 115].

Из калориметрических данных в литературе представлены теплоёмкости растворов нитрата цинка (см. таблицу 2.6). Однако первые были получены только для очень разбавленных растворов [26, 116], что позволило оценить удельную теплоёмкость $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при бесконечном разбавлении, однако не позволяет экстраполировать удельную теплоёмкость $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ до насыщенных растворов.

При термодинамическом моделировании системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ в работе Iliuta с соавт. [83] учитывали данные только трёх работ - Jones и Getman 1904 года (цит. по [82, 83]) и [24, 102]; при этом результаты, полученные в работах [30] и [103], во внимание не принимались.

Объёмные свойства растворов нитрата цинка экспериментально получены несколькими коллективами (см. таблицу 2.6) в температурном диапазоне 5-95°C / 278.15-268.15 К и концентрационном интервале 0-7.8 моль/кг. Данные [25, 26, 29, 115] использовались в оригинальной параметризации Laliberte [19, 20] при описании объёмных свойств растворов, однако результаты Jain et al [29] оказались плохо согласованными с данными других авторов (систематически ниже), поэтому им был приписан нулевой статистический вес. Параметры модели Лалиберте приведены выше в таблице 2.2.

Таблица 2.6. Сводка работ по определению термодинамических свойств растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Тип данных/метод	T , К	m , моль/кг	Примечание	Ссылка
Криоскопия	<273.15	0.07÷0.12		цит. по [82, 83] и [71]

Осмотический коэффициент/ изопиестический метод	298.15	0.1÷2.2 2.2÷6.4	стандарт - растворы KCl стандарт - растворы H ₂ SO ₄ <i>стат. вес в [71] 1.00</i>	[100]
	298.15	0.1÷5.2	стандарт - растворы Mg(ClO ₄) ₂	[110]
	298.15	0.6÷1.6	стандарт - растворы CaCl ₂ <i>стат. вес в [71] 0.60</i>	цит. по [71]
Осмотический коэффициент/ давление пара	273.15	0.5÷3.7	дифференциальный вариант (по разнице с чистой водой) статистического метода давления пара <i>стат. вес в [71] 0.00</i>	[117]
	298.15	0.6÷3.9	<i>стат. вес в [71] 0.20</i>	цит. по [71]
	273.15	0.5÷3		цит. по [117]
	373.15	0.5÷3	концентрации интерполированы по результатам Tammann	цит. по [117]
	278.15 ÷323.15	насыщ. р-ры	гигрометр с электролитным датчиком	[112]
	283.15 ÷333.15	0÷24	модификация изотенископа (статистический метод) есть данные по насыщенным, пересыщенным растворам и над кристаллогидратами <i>стат. вес в [71] 0.00</i>	[118]
	278.15 ÷313.15	насыщ. р-ры	гигрометр	[111]
Среднеионные активности/ ЭДС	298.15	0.1÷6.4	приводятся ЭДС для Hg(Zn) Zn(NO ₃) ₂ (p-p, m _{ref}) ZnCl ₂ (p-p) Hg(Zn) но не хватает независимых табулированных значений транспортных коэффициентов для оценки $\gamma_{\pm}$ [71]	[100]
Теплоёмкости растворов	298.15	0.05÷0.17	проточный калориметр	[116]
	278.15 ÷393.15	0.06÷0.4	дифференциальный сканирующий калориметр с компенсацией мощности, внешнее давление 0.35 МПа	[26]
Объёмные свойства	323.15	1.11÷17.2	ареометрический метод в варианте из [27]	[99]
	296÷350	0.01÷21.6	весовой метод (манометрический денситометр)	[29]
	303.2÷353.2	9.2	весовой метод (манометрический денситометр), только аппроксимационное уравнение без исходных данных	[119]

	298.15	0.05÷ 0.17	проточный метод (на основе эффекта Кориолиса), приводит в пересчете на удельный объем $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[116]
	278.15 ÷393.15	0.06÷0.4	вибрационный метод, внешнее давление 0.35 МПа	[26]
	298.15	0.1÷5.0	вибрационный метод	[25]
	273.15 ÷323.15	0.2÷6.2	весовой метод (пикнометр)	[115]

Анализ литературных данных, позволяет сделать вывод, что в случае системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз изучены достаточно подробно, они могут быть использованы при изучении систем большей размерности без постановки дополнительных экспериментальных исследований.

2.3.3. Система $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

2.3.3.1. Фазовые равновесия

Фазовая диаграмма системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ до настоящего времени не исследована, хотя в литературе встречаются сведения о растворимости метансульфонатов одно- и двухзарядных катионов Na^+ [120], NH_4^+ [120], Ca^{2+} [121], Mg^{2+} [14, 121] в широком интервале температур. В литературе также есть отрывочные сведения по растворимости метансульфонатов 3d-металлов: Gernon с соавт. [46] приводят результаты измерений при 22°C / 295.15 К для ряда метансульфонатов, в том числе и цинка. С точностью 5% эта величина составляет 2.16 моль/л (для анализа жидкой фазы использовался ICP OES, что снижает точность определения концентрации); погрешностью определения температуры авторы оценивают в 1 °C. В работе Dawson с соавт. [122] определяли растворимости метансульфоната цинка в смешанном растворителе вода-метанол при относительно низких температурах, однако в этой работе нет данных по растворимости метансульфоната в чистой воде. Наличие информации о растворимости даже в широком интервале переменных T , x не означает, что диаграмма состояний изучена, и дополнительные эксперименты не требуются. Как показали недавние работы Genceli Guner с соавт. [10] и Косовой с соавт. [120], в системе вода – соль метансульфонової кислоты могут существовать кристаллогидраты, не описанные ранее.

Согласно литературным данным, в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ образуются три соединения – тетра-, дигидрат и безводная соль. Структура $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [123, 124] и термическая стабильность [125, 126, 127] изучалась рядом авторов. Показано, что тетрагидрат имеет пространственную группу $P2_1/C$, параметры ячейки $a = 9.47 \text{ \AA}$, $b = 9.907 \text{ \AA}$, $c = 7.21$

$\bar{A}$, $\beta=124.6^\circ$, $Z=2$ [123, 124]. Однако, по результатам этих работ нельзя ничего сказать о характере плавления этого кристаллогидрата. Согласно Charbonnier [125], дегидратация $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит при $50-84^\circ\text{C}$, ей отвечает первая ступень на термогравиметрической кривой, дегидратация $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ начинается при 122°C и заканчивается при 151°C (ей соответствует вторая ступень на ТГ кривой). В работе Ramirez с соавт. [126] получены аналогичные результаты, температурные интервалы для этих процессов составляют $45-97^\circ\text{C}$ и $100-177^\circ\text{C}$ для первого и второго этапа, соответственно.

Структуры $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ в настоящий момент неизвестны, что связано с трудностью получения монокристаллов этих крайне гигроскопичных соединений. Хотя их поведение при нагревании [125, 126, 127] изучалось несколькими коллективами, остался неясным вопрос о характере плавления этих соединений. По мнению автора работы [125], ему удалось наблюдать одновременное плавление и разложение безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. В то же время, в работе Ramirez с соавт. [126] на кривой ДСК наблюдалось два эндотермических пика без потери массы, т.е. процессы плавления и разложения безводного метансульфоната были разнесены. Последний пик при $\sim 280^\circ\text{C}$ Ramirez с соавт. соотносил с плавлением, при этом вопрос о природе первого пика оставался открытым. Интерпретацию результатов термоаналитических экспериментов осложняет тот факт, что в качестве исходного соединения выступал тетрагидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и при скорости сканирования $5-10$ К/мин пики плохо разрешались.

2.3.3.2. Термодинамические свойства фаз

Термодинамические свойства фаз в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ практически не изучены. Если для растворов $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+) известны осмотические коэффициенты от разбавленных до насыщенных растворов, полученные изопиестическим методом [128, 129], то для растворов системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ в открытых литературных источниках найти какие-либо термодинамические данные нам не удалось.

Термодинамику точечных фаз также можно считать неизученной. Хотя Ramirez с соавт. [126] рассчитали количество тепла, выделившегося при нагревании тетрагидрата $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для каждого из этапов дегидратации, некорректно рассматривать эти величины в качестве энтальпий соответствующих процессов. Во-первых, эффекты на термоаналитических кривых перекрываются, каждый из этих эффектов на самом деле может быть суперпозицией двух процессов – плавления смеси кристаллогидратов и дегидратации. Во-вторых, один из продуктов реакции газообразный и удаляется из системы во время съемки кривой ДСК. В третьих, механизм дегидратации каждого из кристаллогидратов может

включать более одной стадии. Так, на кривой, полученной Ramirez с соавт. [126] при скорости нагреве 5 К/мин можно заметить, что у обоих пиков есть плечи. В этом случае для интерпретации результатов измерений необходимы дополнительные исследования, позволяющие определить механизм процесса потери воды.

С учетом изложенного выше, можно сделать вывод, что система вода – метансульфонат цинка практически не изучена. Поэтому в настоящей работе требуется получить изобарное сечение фазовой диаграммы этой системы и определить активность хотя бы одного из компонентов в растворах, прежде чем перейти к изучению систем большей размерности.

2.4. Бинарные водно-солевые системы, не включающие соли цинка

2.4.1. Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

2.4.1.1. Фазовые равновесия

Линия кристаллизации льда в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, растворимости устойчивых соединений, образующихся в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (кристаллогидратов и безводной соли) и координаты невариантных равновесий подробно изучались в середине XIX-первой трети XX века. Соответствующие работы проанализированы и обобщены в справочниках и обзорах [86] и [130, 131, 132, 133], в этой связи в настоящей работе мы не будем ссылаться на первоисточники. Особенностью этой системы является ярко выраженная склонность к образованию пересыщенных растворов, из которых с течением временем образуются гели и выделяются метастабильные твердые фазы [112]. Поэтому в работах ряда научных коллективов (Позин 1960, цит. по [86], Taylor и Henderson [132], Ewing с соавт. [131]) дополнительно изучались растворимости метастабильных соединений.

В работе Paulik с соавт. [134] было проведено сравнение результатов динамических (ДТА, ТГ) и статических измерений фазовых кривых, полученных по данным [130, 131, 132, 133]. Показано, в случае системы с одним летучим компонентом и рядом образующихся кристаллогидратов, результаты динамических методов заметно проигрывают по точности результатам статических методов.

Анализ информации о свойствах кристаллогидратов показал, что два соединения – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – имеют по две полиморфные модификации, α и β , но в равновесии раствор - кристаллогидрат находятся только три из пяти кристаллогидратов, существующих в этой системе: $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Последние два соединения являются равновесной фазой в очень узком концентрационном и температурном диапазоне.

Структуры α -Ca(NO₃)₂·2H₂O, β -Ca(NO₃)₂·2H₂O, Ca(NO₃)₂·3H₂O и α -Ca(NO₃)₂·4H₂O изучены в серии работ Leclaire с соавт. [135-139]. Независимо от Leclaire с соавт., Ribar с соавт. [140] предложили другую структуру α -Ca(NO₃)₂·4H₂O, хотя положения рефлексов на полученных ими дифрактограммах хорошо согласуются с Leclaire [138, 139]. Параметры ячеек кристаллогидратов Ca(NO₃)₂·nH₂O приведены в Приложении.

Ещё в начале 20 века Taylor [132] и Ewing [131] утверждали, что существуют две разные модификации Ca(NO₃)₂·4H₂O – α -Ca(NO₃)₂·4H₂O и β -Ca(NO₃)₂·4H₂O. В работе Ewing с сотр. [131] сообщалось о метастабильной фазе β -Ca(NO₃)₂·4H₂O, полученной с помощью затравки тетрагидрата нитрата кадмия и плавящейся при 39.6°C. Наличие такой фазы получило косвенное подтверждение в работе Mikuli с соавт. [141]. Авторы этой работы получили два низкотемпературных эффекта на кривой ДСК твёрдого Ca(NO₃)₂·4H₂O – при 243.7 К и 203.3 К на нагреве со скоростью 20 К/мин, и при 222.0 К и 201.5 К – на охлаждении 20 К/мин, в обоих случаях значения T_{tr} определялись по температуре пика. Гистерезис ~20 К при регистрации первого эффекта и способ обработки ДСК-кривых дает основание предположить, что это фазовый переход I рода; во втором случае с высокой долей вероятности наблюдается фазовый переход II рода. Согласно этим результатам, предположительно существующая фаза β -Ca(NO₃)₂·4H₂O будет метастабильной выше -29.4°C [141]. Учитывая, что в эвтектическое равновесие H₂O- α -Ca(NO₃)₂·4H₂O наблюдается при более высокой температуре (-28 °C / 245.15) [133, 130, 131], логично сделать вывод, что β -Ca(NO₃)₂·4H₂O не может находиться в равновесии с раствором.

Согласно данным работы [141] тетрагидрат плавится при 44.6°C / 317.6 К; это на 1.9°C выше значения, рекомендуемого в справочниках [85, 86]. Такое расхождение легко объяснить, если учесть, что авторы [141] определяли температуру плавления по температуре пика, а не начала процесса (onset), как это принято для фазовых переходов 1-го рода.

Составители справочников [85, 86] провели критический анализ экспериментальных данных, на основании которого, с учётом кристаллографических данных и информации о фазовых переходах полиморфных модификаций, был предложен возможный вариант фазовой диаграммы этой системы (рисунок 2.6), особые точки приведены в таблице 2.7.

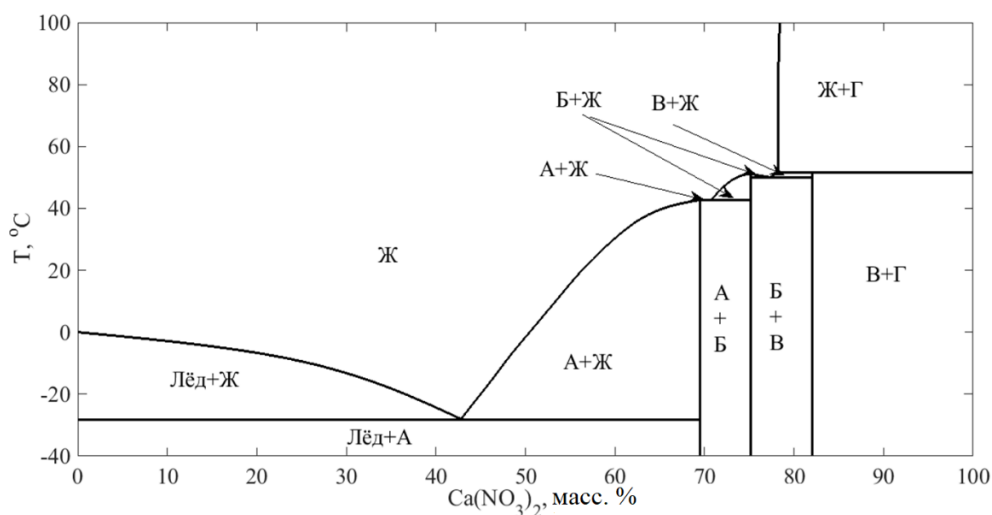


Рисунок 2.6. Фазовая диаграмма системы $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [85, 86]. Л - жидкость, А - $\alpha\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Б - $\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, В - $\alpha\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Г - $\text{Ca(NO}_3)_2$

Таблица 2.7. Особые точки фазовой диаграммы системы $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [85, 86]

Нонвариантное равновесие	Тип	Состав жидкости $w(\text{Ca(NO}_3)_2)$, %	t , $^\circ\text{C}$ / T , К
Лёд = L	К	0.0	0 / 273.2
Лёд + $\alpha\text{-Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	42.8	-28.2 / 245.0
$\alpha\text{-Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = L	К	69.5	42.7 / 315.9
$\alpha\text{-Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	70.8	42.6 / 315.8
$\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = L	К	75.2	51.1 / 324.3
$\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = L	Э	77.3	50 / 323.2
$\text{Ca(NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = L + $\text{Ca(NO}_3)_2$	П	78.2	51.6 / 324.8

(*) К – конгруэнтное плавление, Э – эвтектика, П – перитектика, L – жидкость

В температурном интервале, представляющем интерес с точки зрения настоящей работы, в бинарной системе устойчива фаза $\alpha\text{-Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.4.1.2. Термодинамические свойства фаз

Общая сводка данных о термодинамических свойствах растворов нитрата кальция приведена в таблице 2.8; в литературе представлены сведения об осмотических коэффициентах, полученных изопиестическим методом или в результате измерения давления насыщенного пара, о теплотах разбавления, теплоёмкостях и объёмных свойствами растворов. В работе Basset и Taylor [130] определяли растворимость соли и температуру кипения насыщенного раствора нитрата кальция при 1 атм, а Ewing et al. [142] измеряли температуры кипения ненасыщенных растворов.

Критический обзор имеющихся экспериментальных данных в этой системе приведен в работе Oakes с соавт. [143]. С помощью модели Питцера авторы [143] провели термодинамическое моделирование жидкой фазы, используя наиболее надёжные наборы данных (отмечены курсивом в таблице 2.8). Данные по давлению пара, не использованные в оптимизации, согласуются в пределах погрешности 1% с результатами изопиестического метода (не считая работы [144], где часть активностей оказалась заниженной относительно остальных экспериментальных работ, и части результатов [145, 112, 142], относящихся к области пересыщенных и насыщенных растворов). Среди работ по измерению теплоёмкостей сильнее всего отклоняются результаты Xu и Helper [146], однако они относятся к высокотемпературной области и имеют высокую погрешность (в том числе и по температуре). По объёмным свойствам Oakes с соавт. [143] приписал меньший статистический вес результатам Родянского и др. [147] при 373 К до 1.5 моль/кг, а результаты Ramana с соавт. [119] исключил из-за существенного отличия от результатов других работ. Отклонение теплот разбавления из работы Ewing et al. [148] в концентрационном диапазоне 0-3 моль/кг от остальных работ оказалось выше ошибки эксперимента [143]. Перечисленные факты можно считать показателем высокого качества термодинамической модели, предложенной в работе [143].

Сравнительно недавно в работе [149] для расчета термодинамических функций растворов и условий равновесия конденсированных фаз был использован один из вариантов модели eUNIQUAC, разработанный Wang [150]. Этот вариант модели существенно отличается от представленного в работе [83] для систем $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, поэтому результаты этих работ нельзя использовать совместно.

Laliberte [19, 20] при описании объёмных свойств растворов нитрата кальция использовал данные [27, 147, 151, 152]. Результаты измерений Roy соавт. [152] и Родянского с соавт. [147] плохо согласовывались с данными других авторов и не учитывались при параметризации модели. Параметры модели Лалиберте приведены выше в таблице 2.2.

Таблица 2.8. Сводка работ по определению термодинамических свойств растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Тип данных/метод	T , К	m , моль/кг	Примечание	Ссылка
Осмотический коэффициент/ изопиестический метод	298.15	0.06÷3.0	стандарт - растворы KCl <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[153]
	298.15	3.1÷21.6	стандарт - растворы H_2SO_4 <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[154]
	298.15	1.9÷3.0	<i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	цит. по [143]

	373÷423	1.8÷23.2	стандарт - растворы LiCl (и LiBr, KNO ₃ -NaNO ₃ растворы) <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[155]
	298.15	0.6÷7.8	стандарт - растворы CaCl ₂ , MgCl ₂ и Mg(NO ₃) ₂ <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[156]
Осмотический коэффициент/ давление пара	298.15	0÷8.36	Метод струи инертного газа	[144]
	273÷321	1.5÷21	модификация изотенископа (статический метод), есть данные по насыщенным, пересыщенным растворам и над кристаллогидратами. часть данных приведена графически; приведены температуры кипения <i>есть в обзоре Oakes et al. [143]</i>	[142]
	373÷423			
	373.2÷373.6	0.0008÷0.3	<i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	цит. по [143]
	298	0.1÷13.9	гигрометр, измерение диаметра капли	[157]
	283 ÷313	нас. р-ры	гигрометр с электролитным датчиком	[145]
	278.15÷323.15	нас. р-ры	гигрометр с электролитным датчиком	[112]
Теплоёмкости растворов	140÷380	13.9	дифференциальная сканирующая калориметрия <i>есть в обзоре Oakes et al. [143]</i>	[62]
	298	0.04÷0.24	проточный калориметр <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[116]
	323÷341	3.0÷13.8	калориметр Кальве в сканирующем режиме <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[146]
	293÷323	7.2÷13.9	<i>есть в обзоре Oakes et al. [143]</i>	цит. по [143]
Теплота разбавления/калориметрия смешения	298.15	0.01÷19.6	теплоты разбавления были получены в т. ч. для пересыщенных растворов ($m > 8.36$ моль/кг) <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[148]
	298	0.006÷0.1	компенсационный дифференциальный калориметр в изотермическом режиме <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[158]
	298.15 323 348 373	0.06÷6.6	калориметр Кальве в изотермическом режиме, калибровка по теплотам разбавления NaCl из обзора Archer [101] <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[143]
Объёмные свойства/плотность	303÷323	0.01÷0.24	весовой метод (пинкнометр)	[152]
	298.15	0÷8.36	весовой метод (пинкнометр)	[144]
	298	0.04÷0.24	проточный метод (на основе эффекта Кориолиса)	[116]

			<i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	
	307	7.2÷13.9	<i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	цит. по [143]
	308	0.04÷18.8	весовой метод (пинкнометр); синтез $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ из CaCO_3 и HNO_3 , очистка перекристаллизацией <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[159]
	298÷333	1.3÷20.2	ареометрический метод <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[27]
	298÷613	0.23÷3.0	весовой метод (пикнометр) <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[147]
	373	13.9	весовой метод (пинкнометр) <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[160]
	248÷283	5.5÷13.8	весовой метод (пинкнометр) не приводят всех исходных значений, только аппроксимационное уравнение <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[161]
	287÷357	13.9	весовой метод (манометрический денситометр) <i>исп. при оптимизации Oakes et al. [143]</i>	[162]
	313÷353	13.9	весовой метод (манометрический денситометр) <i>есть в обзоре Oakes et al. [143]</i>	[119]
	298.15	0.3÷6.6	вибрационный плотномер	[151]
	298.15	0.4÷13.9	ареометрический метод в варианте из [27]	[99]

2.4.2. Система $\text{NaCl-H}_2\text{O}$

Система $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ является одной из наиболее изученных бинарных систем. Наличие большого числа различных наборов данных, полученных независимо разными группами исследователей, даёт возможность пользоваться критическими обзорами, где проведена качественная статистическая проверка данных на самосогласованность и оценка межлабораторной погрешности определяемых величин. Полученные в ходе такой проверки величины определены с большей степенью надёжности, чем результаты какой-либо конкретной исследовательской группой, поэтому в этом разделе приводятся только данные таких обзоров.

2.4.2.1. Фазовые равновесия

С начала XIX века было опубликовано большое число оригинальных статей, посвящённых исследованию фазовых равновесий в этой системе. В обзоре Cohen-Adad с соавт. [163], подготовленном под эгидой IUPAC-NIST, проанализирована согласованность 481-го независимого набора данных по растворимости в этой системе и показано, что только 13

точек имеют отклонения более 10-и %. Представленная в обзоре [163] фазовая диаграмма системы $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ при 1 атм приведена на рисунке 2.7. В системе устойчивы три твёрдые фазы - лёд, NaCl , $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Особые точки системы указаны в таблице 2.9.

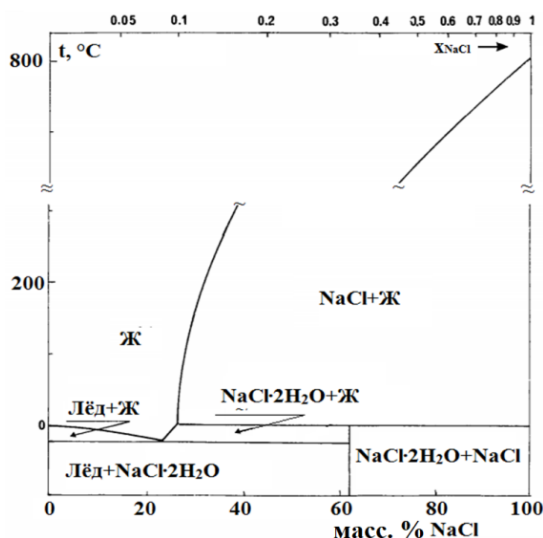


Рисунок 2.7. Фазовая диаграмма $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ при давлении 1 бар [163]

Таблица 2.9. Особые точки фазовой диаграммы системы $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ [163]

Нонвариантное равновесие	Тип	Состав жидкости $w(\text{NaCl})$, %	t , °C / T , K
Лёд = L	К	0.0	0.0 / 273.15
$\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Лёд} = \text{L}$	Э	23.16	-21.26 / 251.89
$\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{L} + \text{NaCl}$	П	26.27	0.0 / 273.15
$\text{NaCl} = \text{L}$	К	100.0	801 / 1074

(*) К – конгруэнтное плавление, Э – эвтектика, П – перитектика, L – жидкость

2.4.2.2. Термодинамические свойства фаз

В обзоре Clarke и Glew [164] была проведена обработка 94-х независимых наборов данных (всего 2428 точек), в которые вошли осмотические коэффициенты, среднеионные коэффициенты активности, температуры замерзания льда, растворимости NaCl и $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, теплоемкости и теплоты разбавления водных растворов и соли NaCl в температурном диапазоне $-21\div 154^\circ\text{C}$ / $252.15\div 427.15$ K при внешнем давлении 1 атм. Согласованность данных была проверена с помощью термодинамического моделирования. При нахождении значений параметров каждому набору данных приписывали свой статистический вес. Статистические веса подбирались итерационной процедурой на каждом цикле МНК, чем больше оказывался квадрат разности для некоторого набора данных, тем меньший вес придавался ему при следующей операции. Объемные свойства растворов и зависимость энергии Гиббса фаз от давления в обзоре [164] не рассматривались.

В более позднем обзоре Archer [101] проводится анализ более 40-а наборов данных по объёмным свойствам и сжимаемостям в этой системе, а также более 130-и наборов данных по активностям компонентов, растворимости, теплоемкостям, теплотам разбавления водных растворов и соли NaCl в температурном диапазоне $-21 \div 330^\circ\text{C}$ при внешнем давлении 1 - 1000 атм. Поскольку в расширенном диапазоне температур и давлений иногда было всего несколько независимых набора данных, Archer [101] отказался от варианта оптимизации Clarke and Glew [164] и при определении значений параметров ориентировался на заявленные экспериментальные погрешности.

2.5. Тройные водно-солевые системы, включающие соли цинка

В литературе есть данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам только в одной тройной системе из перечня систем, представляющих интерес с точки зрения настоящей работы: это система NaCl-ZnCl₂-H₂O. Поэтому для систем Ca(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂-H₂O и Zn(CH₃SO₃)₂-ZnCl₂-H₂O предстояло получить а) изотермические сечения при температуре/температурах ниже 0 °C и 15-25°C; б) данные по активности растворителя при разных температурах; в) плотности ненасыщенных растворов при 25 и 50 °C; а также проверить предсказательную способность модели Лалиберте для объёмных свойств.

2.5.1. Система NaCl-ZnCl₂-H₂O

Система NaCl-ZnCl₂-H₂O исследована менее детально по сравнению с образующими её подсистемами. Так, **изотермические сечения фазовой диаграммы** этой системы представлены в работах Bouchacourt с соавт. [165] (при 27°C / 300.15 K), Шевчука и Мощинского [97] (при 25°C / 298.15 K), Adiguzel с соавт. [98] (при 0°C / 273.15 K); кроме этого, Шевчук и Мощинский [166] изучали фазовые равновесия при 75°C / 348.15 K. В работе Atiss и Pitzer [90] приведены результаты моделирования при комнатной температуре в сравнении с неопубликованными результатами Филиппова (private communication).

Помимо фаз, присутствующих в граничных бинарных подсистемах, в тройной системе устойчив кристаллогидрат Na₂ZnCl₄·3H₂O [97, 165]. Структура этого соединения была установлена в работе Brehler [167]: оно кристаллизуется в пространственной группе P31m с параметрами элементарной ячейки $a = 6.878 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 5.955 \pm 0.005 \text{ \AA}$. По мнению Adiguzel с соавт. [98], при 0°C / 273.15 K устойчив гидрат Na₂ZnCl₄·2H₂O, однако существование такой фазы не подтверждено какими-либо методами анализа.

Из **термодинамических свойств растворов** известны теплоты смешения для ряда растворов ZnCl₂-H₂O с NaCl при 25°C [94] и давления насыщенного пара воды в растворах с соотношением ZnCl₂:NaCl 1:2 при 25°C, полученные изопиестическим методом [168]. В работе Stokes [168] отмечалось, что при этом в тройных растворах с такой стехиометрией

наблюдаются сильные отклонения от «правил смешения» (до 15% при 1 моль/л). При смешении двух изопиестических бинарных растворов с одинаковой активностью растворителя образуется тройной раствор с активностью растворителя, отличной от бинарных, что связано с наличием комплексообразования.

Плотности насыщенных растворов в тройной системе были получены теми же коллективами авторов и при тех же условиях, что и фазовые диаграммы: Bouchacourt с соавт. [165], Шевчуком и Мощинским [97], Adiguzel с соавт. [98].

Поскольку для этой системы есть несколько изотермических сечений фазовой диаграммы при постоянном давлении при температурах выше 0 °С и некоторые термодинамические данные, в настоящей работе эти данные следует дополнить а) изотермическими сечениями при температурах ниже 0 °С; б) плотностями ненасыщенных растворов при 25, 25 и 50 °С. Кроме того необходимо проверить предсказательную способность модели Лалиберте для объёмных свойств, поскольку галиды цинка склонны к комплексообразованию, и "правила смешения" могут не выполняться в том числе и для объёмных свойств.

3. Экспериментальная часть

Основной **задачей** экспериментальной части работы было получение отсутствующих в литературе данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз в системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$. Конкретные задачи, которые было необходимо решить в рамках диссертационной работы:

1. получить информацию о **фазовых равновесиях жидкость–твёрдое** в низкотемпературной области и при температурах, близких к комнатной, в случае отсутствия таких сведений в литературе.

Для решения этой задачи были выбраны методы дифференциальной сканирующей калориметрии (система $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$) и изотермической растворимости (все перечисленные выше системы);

2. определить **активности воды** в ненасыщенных растворах (исследованы все перечисленные системы, за исключением $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, для которой такие данные есть в литературе).

Для решения этой задачи был выбран статический вариант метода давления пара;

3. **измерить плотности ненасыщенных растворов** (исследованы все перечисленные системы); в качестве метода решения задачи использован вибрационный метод измерения плотности.

В качестве вспомогательных методов идентификации и характеристики веществ (прежде всего $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и его кристаллогидратов, не являющихся коммерчески доступными реактивами) использованы рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия, элементный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ и ИСП-ОЭС.

В разделе 3.1 «Методология исследований» описаны использованные методики. В разделах 3.2-3.5 приведены полученные результаты для систем $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, соответственно.

3.1. Методология исследований

3.1.1. Реактивы

Список использованных реактивов и их чистота, заявленная производителем, указаны в таблице 3.1. Дистиллированную воду получали с помощью аквадистиллятора ДЭ-4-02 «ЭМО» (г.Санкт-Петербург, «Электромедоборудование»). Электропроводность воды не превышала 4.5 мкСм/см при 25 °С.

Следует отметить, что в солях цинка и кальция уровень нормируемых примесей, отличных от воды, существенно ниже 2.0 %: так, согласно производителю (ГОСТ 4142-77), в

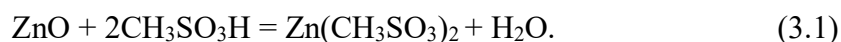
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержится не более следующего количества примесей: нерастворимые частицы 0.005 масс. %, HNO_3 – 0.02 масс. %, SO_4^{2-} – менее 0.01 масс. %, PO_4^{3-} – менее 0.002 масс. %, Fe^{2+} и Fe^{3+} – 0.0002 масс.%, $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ – 0.05 масс.%, Pb^{2+} – 0.0005 масс.%, Mg^{2+} – 0.05 масс. %. Содержание примесей в $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, согласно производителю (ГОСТ 5106-77), не превышает 0.005 масс. % нерастворимых частиц, SO_4^{2-} – 0.003 масс. %, Cl^- – 0.001 масс.%, Fe^{2+} и Fe^{3+} – 0.0005 масс.%, $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ – 0.005 масс.%, Pb^{2+} – 0.005 масс.%, HNO_3 – 0.025 масс. %.

Таблица 3.1. Характеристика использованных реактивов

Соединение	Чистота (%)	Поставщик	CAS
ZnCl_2	>98 (ч.д.а.)	Реахим	7646-85-7
NaCl	>99.9 (х.ч.)	Лабтех	7647-14-5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>98 (ч.д.а.)	Лабтех	13477-34-4
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98 (ч.д.а.)	Химмед	10196-18-6
ZnO	>99.9 х.ч.	Компонент-реактив	1314-13-2
HSO_3CH_3	98.0%	Alfa Aesar	75-75-2

Стехиометрия Zn/Cl коммерчески доступного реактива ZnCl_2 была проверена с помощью комплексонометрического и аргентометрического титрования навески, растворенной в дистиллированной воде (подробнее процедура описана в п. 3.1.2). Концентрация цинка в полученном растворе составила 0.03243 М, $u_r(c\text{Zn}^{2+}) = 0.003$, концентрация Cl^- – 0.06492 М, $u_r(c\text{Cl}^-) = 0.009$, таким образом, количество оксохлоридов в реактиве не превышает уровень, заявленный производителем (по ГОСТ 4529-78 менее 1 масс.%). Уровень прочих примесей в ZnCl_2 проверялся с помощью ИСП-ОЭС (значения приведены в масс. % от сухой соли): Ca – 0.012, Fe – 0.018, Na – 0.019 и Si – 0.003 %.

Тетрагидрат метансульфоната цинка получен по методике, описанной в [125]. К суспензии оксида цинка в дистиллированной воде прибавляли по каплям рассчитанное количество метансульфоновой кислоты при перемешивании:



Полученный раствор отфильтровали от нерастворившегося остатка и выпаривали до выпадения белого осадка. В дальнейшем в методику, описанную Charbonnier [125], были внесены некоторые изменения, так как в предыдущих работах [125, 126, 127] авторы, по всей видимости, не обладали данными по растворимости в системе с изменением температуры. Когда в смеси оставалось малое количество маточного раствора, проводили фильтрование горячего раствора через стеклянный пористый фильтр, промывали осадок горячей дистиллированной водой и сушили при температуре $30 \div 40^\circ\text{C}$ / $303.15 \div 313.15$ К.

Положение рефлексов на порошковой дифрактограмме полученной соли совпадает с карточкой [29-1998] из банка PDF-2 для $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, однако интенсивности отличаются, по-видимому, из-за текстурированности образца. Дифрактограмма, рассчитанная с использованием монокристалльных данных Florke et al. (цит. по [124]) с учетом умеренной преобладающей ориентации вдоль оси [100], хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунок 3.1). Таким образом, можно сделать вывод, что в пределах погрешности метода РФА полученный образец является однофазным.

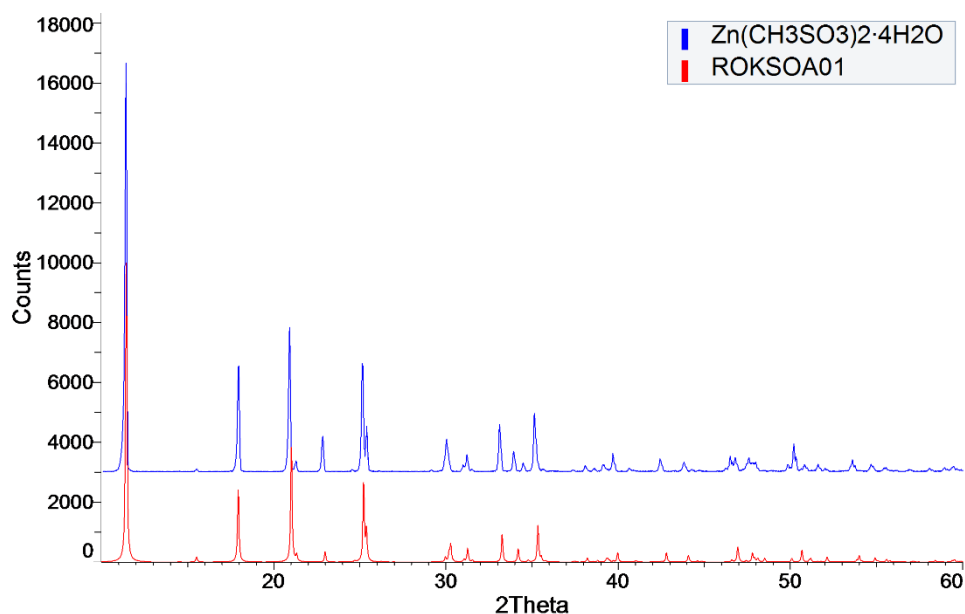


Рисунок 3.1. Порошковая дифрактограмма $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; синим – получено в настоящей работе, красная – рассчитанная с использованием монокристалльных данных Florke et al. (цит. по [124]) с учетом ориентации вдоль оси [1 0 0]

Элементный состав полученной соли установлен с помощью комплексонометрического титрования с 0.0500 М ЭДТА и эриохромовым черным Т в качестве индикатора (Zn) и элементного анализа на C,H,S, проведенного в ИНЭОС РАН на CNHS анализаторе EA1108 85 (Carlo Erba Instruments). Содержание цинка в синтезированной соли составило 19.82 ± 0.08 масс. % (теор. 19.96 масс. % в пересчете на $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Содержание C, H и S составило 7.41, 4.27 и 19.30 масс.%, соответственно (теор. 7.33, 4.28 и 19.55 масс.% в пересчете на $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соответственно).

На рисунке 3.2. представлена кривая ТГ образца синтезированной соли (условия съёмки описаны в п. 3.1.3), полученная в атмосфере сухого воздуха. Согласно данным работ [125, 126, 127], первая ($40 \div 100^\circ\text{C}$ / $313.15 \div 373.15$ К) и вторая ($100 \div 150^\circ\text{C}$ / $373.15 \div 423.15$ К) ступени на этой кривой вызваны потерей 4-х молекул воды. Экспериментально измеренная убыль массы (-21.41 масс. %) хорошо согласуется с расчётной (-21.99 масс.%). Следующие две последовательные ступени, начинающиеся при 350°C / 623.15 К и 600°C / 873.15

К, согласно [125, 126, 127], возникают из-за окисления и разложения безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ до ZnO ; измеренное нами значение потери массы (-52.62 масс. %) также удовлетворительно согласуется с расчётным (-53.15 масс.%).

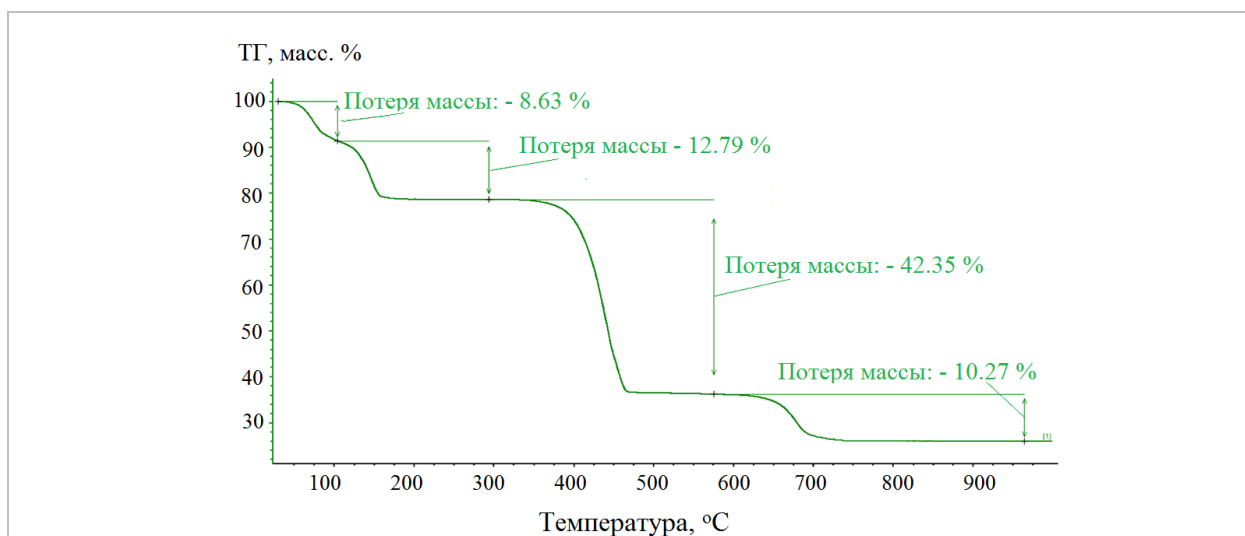


Рисунок 3.2. Кривая ТГ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха; HR = 10 К/мин

Для оценки чистоты безводной соли, полученной из тетрагидрата, применяли методику оценки чистоты ASTM E928-08 (2014). По результатам обработки кривой ДСК, снятой в интервале 553.15÷570.15 К при HR = 0.5 К/мин, чистота безводной соли составила 99.95 мол. %. Для коррекции температуры использовали кривую ДСК стандарта (In 99.999%), снятую в тех же условиях, что и образец соли. Для идентификации примесей проводили РФЛА; измерения выполняли сотрудники кафедры аналитической химии химического факультета МГУ на рентгенофлуоресцентном спектрометре полного отражения Bruker TXRF S2 PICOFOX. Согласно полученным результатам, количество примесных металлов, нормированных на общее содержание металлов (Zn и примесных металлов), составило 0.06 мол.%; основная примесь – Ca, содержание K, Na, Ba оказалось ниже предела обнаружения метода.

По результатам комплексного анализа можно сделать вывод, что полученная соль $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обладает достаточной степенью чистоты (>99.94%) для изучения термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах на её основе.

Для повышения точности определения концентрации растворов при их приготовлении из гигроскопичных солей кальция и цинка в настоящей работе использовали концентрированные исходные растворы, стандартизованные методом комплексометрического титрования. Хлорид натрия использовался для приготовления исходных смесей в виде навески сухой соли.

3.1.2. Химический анализ образцов

Система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Содержание Zn^{2+} в исследуемом растворе определяли с помощью комплексонометрического титрования по методике, описанной в [169]. Аликвоту исследуемого раствора массой 3-5 г взвешивали с точностью до 0.001 г, добавляли 2 мл концентрированного аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 10$), индикатор эриохром черный Т (в смеси с NaCl 1:100) и разбавляли до 50 мл дистиллированной водой, после чего титровали 0.0500 М ЭДТА из бюретки с ценой деления 0.05 мл (для разбавленных растворов использовалась микробюретка с ценой деления 0.01 мл). Концентрацию Zn^{2+} находили как среднее значение трех параллельных титрований, относительную ошибку измерения характеризовали через относительное стандартное отклонение этих величин.

Концентрацию Na^+ определяли с помощью ИСП-ОЭС (параметры измерения приведены в Приложении). Измерения проводили на спектрометре Agilent ICP-OES 5100 (Agilent Technologies, USA) в аксиальном режиме. Система ввода проб состояла из распылителя Sea-spray, двухпроходной стеклянной камеры распыления циклонного типа (Agilent Technologies) и встроенного в линию набора добавления реагента с введением внутреннего стандарта Trident Internal Standard Kit (Glass Expansion).

Концентрацию Cl^- определяли потенциометрическим титрованием 0.0100 М AgNO_3 раствором, ЭДС измеряли с помощью ион-селективного электрода ЭЛИС-131 (ООО "Измерительная техника"), в качестве электрода сравнения использовали ЭСр-10101/3,0 (ООО "Измерительная техника") – хлорсеребряный электрод Ag-AgCl с 3 М раствором KCl . Стандартизацию раствора 0.0100 М AgNO_3 проводили титрованием раствора 0.0100 М NaCl , приготовленного из навески свежесушенного NaCl (точность взвешивания до 0.0001 г) в колбе 1000 cm^3 (2-й класс точности). Аликвоту исследуемого раствора массой 3-5 г взвешивали с точностью до 0.001 г, после чего титровали стандартизованным раствором 0.0100 М AgNO_3 из бюретки с ценой деления 0.05 мл. Концентрацию Cl^- находили как среднее значение трех параллельных титрований, относительную ошибку измерения характеризовали через относительное стандартное отклонение этих величин.

Система $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Общее содержание Ca^{2+} и Zn^{2+} в исследуемом растворе определяли с помощью комплексонометрического титрования по методике, описанной выше для нахождения концентрации Zn^{2+} в растворах системы $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Общую концентрацию Ca^{2+} и Zn^{2+} рассчитывали как среднее значение трех параллельных титрований, а в качестве относительной ошибки измерения использовали относительное стандартное отклонение этих величин.

Концентрацию Ca^{2+} в присутствии Zn^{2+} находили при маскировании цинка сульфид-ионом:



К аликвоте исследуемого раствора известной массы, подкисленной разбавленной азотной кислотой, добавляли избыток насыщенного раствора Na_2S , приготовленного из свежего $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (р.а., >98%), 2 мл концентрированного аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 10$), эриохром черный Т (в смеси с NaCl 1:100) и титровали 0.0500 М ЭДТА из бюретки с ценой деления 0.05 мл. Концентрацию Ca^{2+} определяли как среднее значение трех параллельных титрований, а в качестве относительной ошибки измерения использовали относительное стандартное отклонение этих величин. Количество Zn^{2+} находили по разности общей концентрации Ca^{2+} и Zn^{2+} и концентрации Ca^{2+} ; относительной ошибкой измерения служила сумма относительных ошибок измерения суммарного содержания металлов и концентрации Ca^{2+} .

Качество маскирования проверяли, определяя концентрации Ca^{2+} и Zn^{2+} в серии растворов с известным содержанием кальция и цинка, приготовленных из стандартизованных концентрированных растворов соответствующих нитратов. Введенные и найденные количества Ca^{2+} и Zn^{2+} совпадали в пределах погрешности.

Системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Содержание Zn^{2+} в исследуемых растворах определяли с помощью комплексометрического титрования с 0.0500 М ЭДТА по методике, описанной выше для растворов системы $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Количество Cl^- определяли с помощью argentометрического титрования с 0.0200 М AgNO_3 с индикацией KCrO_4 по методу Мора по методике, описанной в [170]. Стандартизацию раствора 0.0100 М AgNO_3 проводили титрованием раствора 0.0200 М NaCl , приготовленного из навески свежесушенного NaCl (точность взвешивания до 0.0001 г) в колбе 1000 cm^3 (2 класс точности).

3.1.3. Термоаналитические измерения

Метод **дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)** был использован для изучения фазовых равновесий в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и получения параметров плавления конгруэнтно плавящихся индивидуальных соединений: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кривые ДСК измеряли на приборе NETZSCH DSC 204 F1. Калибровку прибора по температуре и чувствительности проводили согласно стандарту ISO 11357-1 по температурам и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ высокой чистоты (C_6H_{12} , Hg, Ga, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, KNO_3 , In, Sn, Bi, Zn; 99.999% и дистиллированной H_2O). Съёмка происходила в потоке (40 мл/мин) сухого азота (99.998 об.%). Образцы помещали в завальцованные алюминиевые тигли ($V = 40 \text{ мм}^3$, $d = 6 \text{ мм}$). Крышки тиглей прокалывали при регистрации ДСК-кривых безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, в остальных опытах (для получения параметров плавления $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и изучения фазовых равновесий в смесях

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали крышки без отверстий. Масса образцов находилась в диапазоне $4 \div 10$ мг.

Термогравиметрию (ТГ) использовали для характеристики и установления стехиометрии гидратов $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Термогравиметрические кривые получали с помощью термовесов NETZSCH TG 209 F1. Образцы помещали в алундовые тигли без крышки и нагревали от 30 до 900 °C / 303.15 ÷ 1173.15 К со скоростью 10 К/мин в потоке сухого синтетического воздуха (99.998 об.%, скорость потока 20 мл/мин). Оценку систематической погрешности определения массы проводили по потере массы при нагревании образца-стандарта $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученное значение не превышало 0.1%.

Анализ **кривых ДСК** проводили следующим образом. Начало фазового перехода I-го рода или положение солидуса определяли по температуре начала пика (см. п. 2.2.1.2. Обзора литературы). В случае анализа кривых ДСК смесей или при оценке количества примесей учитывали поправку на «запаздывание» сигнала во «втором приближении» (см. п. 3.2.1.2. Обзора литературы). Ее оценивали с помощью коэффициента теплового сопротивления, вычисляемого для стандартного вещества (например, индия), по формуле:

$$K_{\text{corr}} = \frac{T_{\text{In,peak}} - T_{\text{In,onset}}}{DSC_{\text{In,peak}} - DSC_{\text{In,baseline}}}, \quad (3.3)$$

где $T_{\text{In,onset}}$ – температура плавления (температура onset), $T_{\text{In,peak}}$ – температура пика, $DSC_{\text{In,peak}}$ – сигнал ДСК пика, $DSC_{\text{In,baseline}}$ – сигнал ДСК до начала отклонения кривой ДСК от базовой линии (рисунок 3.3).

С учетом коррекции истинная температура T_{Sample} фазового превращения или химической реакции в образце (до завершения процесса) равна

$$T_{\text{Sample}} = T_{\text{exp}} - \Delta T = T_{\text{peak}} - (DSC_{T=T_{\text{exp}}} - DSC_{\text{baseline}}) \cdot K_{\text{corr}} \quad (3.4)$$

где T_{exp} – температура, определяемая в ходе эксперимента, $DSC_{T=T_{\text{exp}}}$ – сигнал ДСК при этой температуре, DSC_{baseline} – сигнал ДСК до начала отклонения кривой ДСК от базовой линии, K_{corr} – коэффициент коррекции.

Коэффициент теплового сопротивления обычно слабо зависит от природы образца [171, 172], поэтому для оценки этой величины можно брать любое индивидуальное вещество высокой чистоты. Эта величина зависит от массы вещества, поэтому для её определения рекомендуется использовать сигнал ДСК, не приведённый на массу навески [61, 171, 172]. В настоящей работе коэффициент теплового сопротивления оценивали по стандартным веществам: воде (при определении ликвидуса льда), индию и бензойной кислоте (при оценке чистоты конгруэнтно плавящегося вещества).

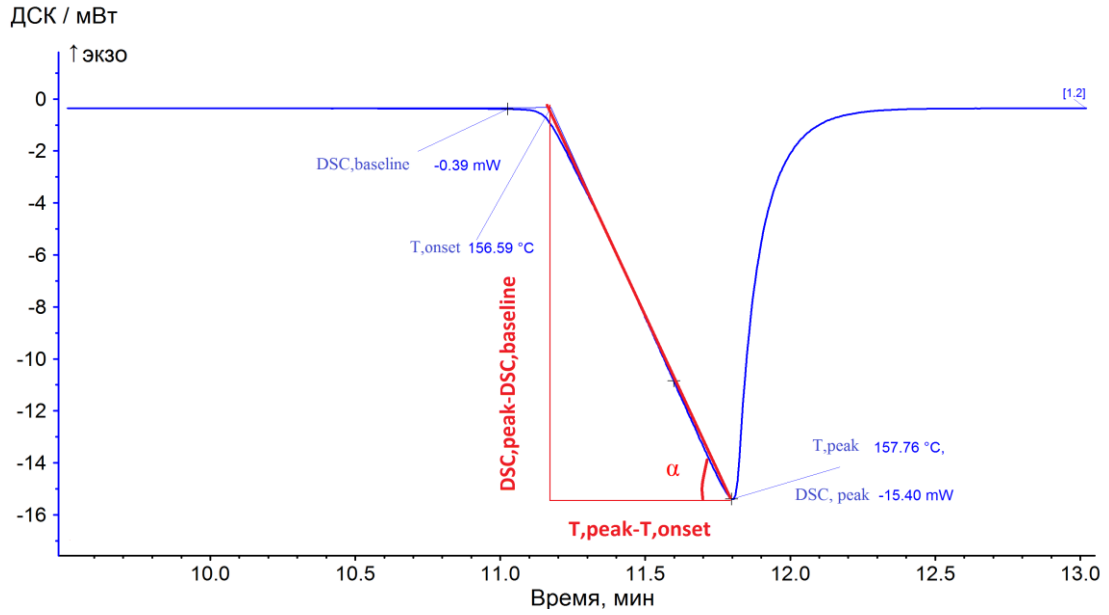


Рисунок 3.3. Определение коэффициента теплового сопротивления по стандартному веществу (индию, In)

Сигнал ДСК при сканировании **смеси** заданного состава формируется за счёт тепла, которое выделяется или поглощается при появлении или исчезновении фаз с изменением температуры [61, 64, 173, 174].

При температуре ниже температуры солидуса сигнал ДСК описывается «нулевым» приближением, образец представляет собой смесь твёрдых веществ, до достижения температуры солидуса нет фазовых превращений. При достижении температуры солидуса сигнал ДСК описывается «первым» либо «вторым» приближением, при этом форма пика такая же, как при плавлении индивидуального соединения. В этот момент происходит одновременное плавление смеси А и В эвтектического состава (eu):

$$(1 - x_{eu}) A + x_{eu} B = L. \quad (3.5)$$

В зависимости от того, было ли исходное значение x больше, меньше или равно x_{eu} , после плавления смеси эвтектического состава в расплав переходит определенная доля вещества y_s :

(а) если $x > x_{eu}$ и в избытке остается твёрдое вещество В:

$$y_s = \frac{x_{eu}}{1 - x_{eu}} \cdot (1 - x) + (1 - x) = \frac{1 - x}{1 - x_{eu}}, \quad (3.6)$$

(б) если $x < x_{eu}$ и в избытке остается твёрдое вещество А:

$$y_s = \frac{x}{x_{eu}}, \quad (3.7)$$

(в) если $x = x_{eu}$, и всё вещество плавится при этой температуре:

$$y_s = 1. \quad (3.8)$$

При этом поглощается следующее количество тепла (пренебрегая вкладом за счёт изменения теплоемкости при плавлении):

$$\Delta H = \left((1 - x_{eu}) \cdot \Delta_m H_A^\circ \cdot \left(1 - \frac{T_s}{T_{m,A}} \right) + x_{eu} \cdot \Delta_m H_A^\circ \cdot \left(1 - \frac{T_s}{T_{m,A}} \right) + \Delta_{mix} H_{x=x_{eu}} \right) \cdot n \cdot y_s \quad (3.9)$$

После нормирования ΔH на массу смеси, комбинация уравнений (3.6) и (3.9) приводит к выражениям, приведенным ниже:

при $x \geq x_{eu}$

$$\frac{\Delta H}{M_1 \cdot n_1 + M_2 \cdot n_2} = \left((1 - x_{eu}) \cdot \Delta_m H_A^\circ \cdot \left(1 - \frac{T_s}{T_{m,A}} \right) + x_{eu} \cdot \Delta_m H_A^\circ \cdot \left(1 - \frac{T_s}{T_{m,A}} \right) + \Delta_{mix} H_{x=x_{eu}} \right) \frac{M_1 \cdot (1-x)}{M_1 \cdot (1-x_{eu})} \quad (3.10)$$

что равносильно

$$\overline{\Delta H} = k \cdot \frac{100}{100 - w_{eu}} - w \cdot \frac{k}{100 - w_{eu}}, \quad (3.11)$$

где $\overline{\Delta H}$ – удельная теплота (Дж/г), w – массовая доля компонента В в смеси (масс. %), w_{eu} – массовая доля компонента В в эвтектической смеси (масс. %), k – константа, выражаемая следующим образом:

$$k = \left((1 - x_{eu}) \cdot \Delta_m H_A^\circ \cdot \left(1 - \frac{T_s}{T_{m,A}} \right) + x_{eu} \cdot \Delta_m H_A^\circ \cdot \left(1 - \frac{T_s}{T_{m,A}} \right) + \Delta_{mix} H_{x=x_{eu}} \right). \quad (3.12)$$

При $x < x_{eu}$ комбинация уравнений (3.7) и (3.9) приводит к выражению:

$$\overline{\Delta H} = k \cdot \frac{w}{w_{eu}}. \quad (3.13)$$

Прямые, описываемые уравнениями (3.11) и (3.13), пересекаются при $w = w_{eu}$. Если в системе А-В образуются соединения $A_n B_m$ и $A_k B_l$, то следует рассмотреть другую эвтектическую реакцию:

$$y A_n B_m + (1 - y) A_k B_l = L, \quad (3.14),$$

при этом уравнения (3.11) и (3.13) преобразуются к виду:

$$\overline{\Delta H} = k \cdot \frac{w}{w_{eu}} - k \cdot \frac{w_{B, A_n B_m}}{w_{eu}}, \quad (3.15)$$

$$\overline{\Delta H} = k \cdot \frac{100}{100 - w_{eu}} - w \cdot \frac{k}{100 - w_{eu}} - k \frac{100 - w_{B, A_k B_l}}{100 - w_{eu}}. \quad (3.16)$$

В записанных выше выражениях (3.14-3.16), y – доля фазы в смеси твердых фаз, w , w_{eu} – общий и эвтектический состав смеси, выраженный через массовую долю компонента В, $w_{B, A_n B_m}$ и $w_{B, A_k B_l}$ – массовая доля компонента В в соединении $A_n B_m$, и $A_k B_l$, соответственно (при этом $w_{B, A_k B_l} > w_{B, A_n B_m}$).

На графике соответствующие прямые пересекают ось абсцисс при $w_{B, A_n B_m}$ и $w_{B, A_k B_l}$, что позволяет использовать эти соотношения для оценки стехиометрии твёрдых фаз, находящихся в равновесии с жидкостью при T_s . При $T > T_s$ происходит растворение в образовавшемся расплаве твердой фазы, оставшейся в избытке. При этом на кривой ДСК формиру-

ется пик ликвидуса, который плохо разрешается с пиком солидуса в широком концентрационном диапазоне, так что количественно определить полную площадь пика солидуса невозможно. Об окончании процесса растворения можно судить по температуре пика, при этом нужно учесть "запаздывание" сигнала. Для этого используют соотношение (3.17):

$$T_l = T_{peak,2} - (DSC_{peak,2} - DSC_{baseline,2}) \cdot K_{corr} \quad (3.17)$$

в который входит коэффициент коррекции, рассчитанный по уравнению (3.3).

В работах Ding с соавт. [173] и Косовой с соавт. [174] предлагают в уравнениях (3.11), (3.13), (3.15) и (3.16) использовать не полную площадь пика солидуса, а парциальную – $Area_{1/2}$, выставляя пределы интегрирования температуры от начала процесса до температуры максимума пика, т.е. окончания процесса плавления смеси эвтектического состава (чему соответствует максимум пика солидуса), так как при этом в образце поддерживается постоянная температура $T = T_s$. Хотя завершению процесса и соответствует максимум пика, при калибровке по чистым стандартным веществам используют полную площадь (в том числе и ту часть пика, которая формируется из-за догрева образца до температурной программы). Поэтому коэффициенты в уравнениях (3.11), (3.13), (3.15) и (3.16) пропорциональны, а не строго равны величине, определяемой уравнением (3.12).

Оценка **чистоты конгруэнтно плавящегося соединения по кривой ДСК** проводится согласно стандарту ASTM E928-08 (2014).

3.1.4. Определение растворимости солей в изотермических условиях

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентных системах и, частично, в бинарной системе $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$, проводили методом изотермической растворимости. Чтобы установить состав равновесных твердых фаз в трёхкомпонентных системах, применяли метод мокрых остатков Шренеймакера [55]. Основной задачей было получение **данных по фазовым равновесиям в низкотемпературной области** (ниже $0^\circ C$). Однако для ряда систем в литературе отсутствовала информация по фазовым равновесиям, поэтому эксперимент в таких системах проводился и при температурах, близких к комнатной.

Способы термостатирования образцов при отрицательных и положительных температурах несколько отличались:

1. при более высоких температурах использовали жидкостной термостат с термостатирующей жидкостью – водой в температурном диапазоне $5 \div 70^\circ C$ / $278.15 \div 343.15$ К и изопропанолом при $-5^\circ C$ / 268.15 К;
2. в низкотемпературной области использовали морозильную камеру с точностью поддержания температуры $0.5^\circ C$ в температурном диапазоне $-25 \div 0^\circ C$ /

248.15÷273.15 К. В некоторых случаях точность поддержания температуры удалось повысить за счёт использования ванн с водно-солевой смесью эвтектического состава ($\text{KCl-H}_2\text{O}$ при $-10.8\text{ }^\circ\text{C}/262.35\text{ К}$, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ при $-21.3\text{ }^\circ\text{C}/251.85\text{ К}$) или смеси льда и воды (при $0.0\text{ }^\circ\text{C}/273.15\text{ К}$), которые специально помещали в морозильную камеру.

Регистрация температуры в жидкостном термостате происходила с помощью встроенного термометра с точностью $\pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$, стандартная погрешность составила $0.1\text{ }^\circ\text{C}$. Температуру в ванне с термостатирующей смесью измеряли с помощью платинового термометра сопротивления ($R=100\text{ }\Omega$) ТСПВ-1 137 производства ООО «Изтех», подключенного через прецизионный термометрический мост постоянного тока МИТ 8. Приборная погрешность термометра сопротивления составляет $\pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$. Стандартное отклонение регистрируемой температуры составило $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ для $-23\text{ }^\circ\text{C}/250.15\text{ К}$ при термостатировании в морозильной камере (эти условия использовали только в системе $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$). В дальнейшем точность эксперимента была повышена за счет применения эвтектических ванн, в этом случае стандартное отклонение регистрации температуры не превышало $0.2\text{ }^\circ\text{C}$.

В настоящей работе минимальная температура эксперимента составила $-25\text{ }^\circ\text{C} / 248.15\text{ К}$. Исследовать экспериментально более низкотемпературную область нецелесообразно, так как дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению времени достижения равновесного состояния из-за роста вязкости и снижения скорости кристаллизации, а также увеличению погрешности измерения температуры и состава смесей. Кроме того, в двух из трёх изучаемых тройных системах ($\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$) область гомогенности невелика и сильно смещена в сторону бинарной подсистемы $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Для оптимизации условий эксперимента и доказательства достижения равновесного состояния проводились опыты с тестовыми составами. При этом варьировали время термостатирования, наличие затравки, проводили принудительное перемешивание смесей. Критерием достижения состояния равновесия служило постоянство состава жидкой фазы со временем (пробы жидкой фазы отбирали по несколько раз).

Образцы, помещенные в жидкостной термостат, выдерживали до 12 часов при температурах выше $50\text{ }^\circ\text{C} / 323.15\text{ К}$, и 2-3 суток – при более низких температурах. В морозильной камере смеси выдерживали от 3 до 7 суток. Выбранная продолжительность опытов заведомо превышала время, необходимое для достижения состояния равновесия даже для образцов без перемешивания.

Отобранные пробы насыщенного раствора и влажного остатка массой 2-5 г взвешивали ($m_{\text{пробы}}$) с точностью до 0.001 г, и разбавляли в 5-20 раз (до ~50 мл), добавляя дистиллированную воду и разбавленный раствор азотной кислоты (х.ч.) для предотвращения гидролиза. Получившийся раствор снова взвешивали с точностью до 0.001 г ($m_{\text{раствор}}$).

Особенности пробоподготовки образцов перед термостатированием для отдельных систем описаны в соответствующих разделах 3.2.1, 3.3.1, 3.4.1 и 3.5.1.

3.1.5. Измерение давления насыщенного пара

Измерение давления пара осуществляли статическим методом при температурах 15, 25 и 35°C / 288.15, 298.15 и 308.15 К на установке, созданной ранее в лаборатории химической термодинамики Коваленко Н.А. [76, 77].

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 3.4 [77]. Установка включает следующие основные функциональные части: вакуумный пост с ловушкой (11, 12), блок дегазации (элементы 3, 5, 9 и 9а), блок измерения давления пара (элементы 1, 2, 4-8, 10) и блок отображения (13).

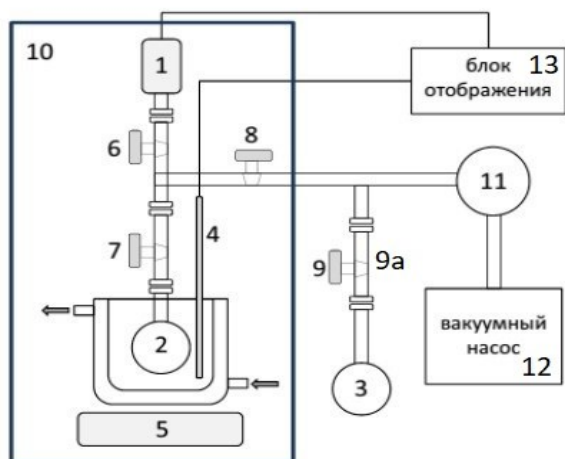


Рисунок 3.4. Схема установки по измерению давления пара [77]: 1 – датчик давления, 2 – колба с исследуемым раствором в положении измерения, 3 – колба с исследуемым раствором в положении дегазации, 4 – термометр сопротивления, 5 – магнитная мешалка, 6 – 9 вакуумные краны, 9а – капилляр, 10 – воздушный термостат, 11 – азотная ловушка, 12 – вакуумный пост, 13 – блок отображения (вольтметр и прецизионный термометрический мост постоянного тока МИТ 8)

Откачной пост (Adixen, Drytel 1025; 12 на рисунке 3.4), состоящий из первичного безмасляного насоса AMD 1 и молекулярного насоса MDP 5011, создаёт разряжение порядка $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Во избежание попадания паров растворителя в вакуумный насос перед ним установлена ловушка (11 на рисунке 3.4), охлаждаемая жидким азотом.

Блок дегазации используется для предварительного удаления воздуха и других посторонних газов из раствора перед измерением давления пара. Для проведения дегазации колбу с исследуемым раствором помещают в положение 3, присоединяя её к установке при помощи крана. Перед началом дегазации кран на колбе и краны 9, ведущие к насосу,

должны быть перекрыты, а ловушка 11 помещена в дьюар с жидким азотом. После включения вакуумного насоса 12 для предварительной откачки соединений установки открываются все краны 9 по очереди от ближнего к вакуумному насосу к дальнему, в том числе и байпас капилляра 9а. Для устранения градиента концентраций в растворе дальнейшие действия проводят при активном перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки 5. Чтобы снизить резкий перепад давления между содержимым колбы ($\sim 10^5$ Па) и соединениями, откачанными до давлений порядка $1 \cdot 10^{-4}$ Па, сначала несколько раз производят следующую процедуру: закрывают ближний кран 9 к колбе, открывают кран на колбе, закрывают кран на колбе и снова открывают. Возникновение пузырьков в растворе при этой процедуре свидетельствует о том, что перепад давлений снизился недостаточно, чтобы можно было полностью открыть все соединения установки. После достаточного количества раз повторения этой процедуры перекрываются кран на колбе и все краны 9 по очереди от колбы до насоса. Затем последовательно открывают кран на колбе, все краны 9 и перекрывают байпас капилляра 9а. Наличие капилляра 9а диаметром меньше 0.5 мм между колбой и насосом позволяет значительно замедлить испарение растворителя, в отличие от растворенных газов. Это важно, так как из-за сильного испарения растворителя конечный состав раствора может претерпеть существенные изменения (в том числе, переместиться из области ненасыщенных растворов в гетерогенную область), поэтому для снижения количества удаляемого растворителя дегазируемый раствор следует охлаждать с помощью ледяной бани.

Тестирование описанной выше установки на ряде систем [76, 77] показало, что в среднем хватает 8-10 часов дегазации для того, чтобы остаточное количество воздуха и других летучих примесей не оказывало влияние на результат измерения.

Блок измерения состоит из воздушного термостата 10, в котором помещен кожух с водой из водного термостата, магнитная мешалка и кран 2, к которому присоединяется колба с анализируемым раствором. При проведении измерения колбу присоединяют таким образом, что она была полностью погружена в стакан с кожухом обогрева/охлаждения, между двойными стенками которого подается вода из термостата, заполненного водой. Температура внутри воздушного термостата поддерживается на несколько градусов выше температуры исследуемого раствора во избежание конденсации паров растворителя на внутренних стенках прибора. Температуру регистрируют с помощью платиновых термометров сопротивления производства ООО «Изтех», подключенных через прецизионный термометрический мост постоянного тока МИТ 8 того же производителя. Внутри воздушного термостата находится термометр ТС-1388. В целом, погрешность поддержания температуры не превышает 0.2°C . Температура в термостатируемом стакане измеряется термометром ТСПВ-1 (погрешность измерения 0.02°C), который подключен к тому же многоканальному

термометрическому мосту. Кран 2 ведёт к датчику давления Setra 764 1 с внутренним термостатированием при 45°C (за счёт чего снижается влияние изменения температуры окружающей среды на показания датчика). Выходным сигналом датчика является напряжение в диапазоне 0-10 В; показания датчика давления фиксировали каждые 2-5 минут в течение 60 мин. Во всех опытах состояние равновесия в системе достигалось в течение получаса, о чём свидетельствовало прекращение изменений температуры и показаний датчика в пределах заявленных погрешностей. Усредненное значение регистрируемого сигнала за последние полчаса опыта использовали в качестве конечного результата измерения, случайную ошибку оценивали как стандартное отклонение сигнала за этот период. Заявленная производителем датчика погрешность не превышает 0.5% от измеряемой величины [76, 77]. Корректность показаний датчика была проверена на тестовых системах (пропанола, бутанола и вода – хлорид натрия) [76, 77], ошибка измерения не превышала 0.013 кПа.

Температурный диапазон измерений с помощью описанной выше установки ограничен сверху температурой внутреннего термостата датчика, 45°C (при повышении температуры измерений пар может сконденсироваться в датчике), а снизу – температурой, при которой ошибка определения давления пара превышает 1% (так, для чистой воды при 0°C погрешность определения давления пара заведомо выше 4%), поэтому измерения в настоящей работе проводились при 15, 25 и 35 °C (288.15, 298.15 и 308.15 К).

Калибровку датчика давления проводили, измеряя показатели датчика (В) для чистой воды в температурном интервале 8÷40°C / 281.15÷313.15 К. Вода выбрана в качестве калибровочной системы, как особо чистый препарат, давление насыщенного пара которого известно с высокой точностью в широком температурном интервале. Давление насыщенного пара воды (P , Па) при температуре (T , К) можно рассчитать по уравнению Антуана, коэффициенты которого приведены в таблице 3.2 [175]:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T+C}. \quad (3.18)$$

В настоящей работе при пересчете напряжения (U , В) в давление насыщенного пара (P , кПа) использовали калибровочное соотношение:

$$P = (13.275 \pm 0.006)U - (0.0109 \pm 0.0015). \quad (3.19)$$

Таблица 3.2. Коэффициенты уравнения Антуана для воды [175]

Температурный интервал, К	A	B	C
273 – 303	7.40221	1838.675	-31.737
304 – 333	7.20389	1733.926	-39.485

В ходе дегазации раствор изменяет свой состав из-за удаления летучих компонентов. При измерении давления пара в системах, содержащих только один летучий компонент, изменение состава растворов можно определить по результатам взвешивания смеси до и после опытов. Перед началом эксперимента измерительную ячейку с известным содержанием компонентов раствора взвешивали на весах. Эту процедуру повторяли после проведения измерения давления насыщенного пара. Поскольку в исследуемом диапазоне температур ($15 \div 35$ °C / $288.15 \div 308.15$ K) давления насыщенных паров солей и воды отличаются не менее чем на три порядка [75], уменьшение массы раствора связывали с испарением чистой воды.

3.1.6. Определение объёмных свойств

Плотности растворов измеряли с помощью вибрационного плотномера ВИП-2 МР. Период колебаний U-образной трубки датчика плотномера, заполненной исследуемой средой, и плотность этой среды связаны между собой соотношением (2.7.), см. раздел 2.2.3. В настоящей работе калибровочные коэффициенты A , B определяли, измеряя при выбранных температурах (288.15, 298.15, 323.15 K) периоды колебаний для жидкостей с известной плотностью (стандартов, аттестованных в ВНИИМ им. Менделеева).

Построение калибровочной зависимости (2.7) при 25 °C / 298.15 K осуществляли по 4-м точкам: плотности атмосферного воздуха (значение рассчитывали интерполяцией литературных данных, приведенных в «Руководстве пользователя плотномера», к атмосферному давлению в день измерения и температуре 298.15 K, см. Приложение), плотности дистиллированной воды (997.043 кг/м^3) и двух стандартов плотности: РЭП – 7 (1315.58 кг/м^3) и РЭП – 8 (1613.84 кг/м^3).

При 50.0 °C / 323.15 K калибровку проводили по 3-м точкам: плотности атмосферного воздуха (значение рассчитывали интерполяцией литературных данных, приведенных в «Руководстве пользователя плотномера», к атмосферному давлению в день измерения и температуре 323.15 K), плотности дистиллированной воды (988.030 кг/м^3) и стандарта плотности РЭП – 12 (1079.69 кг/м^3).

При 15.0 °C / 288.15 K в качестве калибровочных веществ использовали воздух и дистиллированную воду. Плотность воздуха рассчитывали интерполяцией литературных данных, как и для более высоких температур, плотность дистиллированной воды при этой температуре принимали равной 999.099 кг/м^3 .

Температуру в U-образной трубке поддерживали за счёт встроенного термостата, стандартное отклонение регистрируемого значения T не превышало 0.02°C , точность регистрации составляла $\pm 0.005^\circ\text{C}$. Стандартное отклонение ρ при измерении свойств одного и

того же раствора составляет $0.1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, однако, при оценке общей погрешности значения плотности необходимо учитывать неопределенность, вносимую за счет погрешности определения концентрации растворов. Согласно рекомендациям [176], в такой ситуации относительная погрешность значения ρ должна быть сопоставима по порядку величины с ошибкой оценки состава.

Полученные данные были использованы для проверки предсказательной способности эмпирической **модели Лалиберте** [19, 20] для трёхкомпонентных систем, содержащих соли цинка. В связи с тем, что в оригинальных статьях отсутствуют данные для солей с анионом метансульфоновой кислоты, одной из задач настоящей работы была параметризация модели Лалиберте для $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ по результатам измерений плотности растворов системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$.

3.1.7. Дифракционные методы исследования

Рентгеноструктурный анализ проводился по результатам съёмки монокристалла на дифрактометре Bruker SMART APEX2 в ИОНХ РАН им.Н.С.Курнакова. Полуэмпирическую поправку на поглощение осуществляли с помощью программы SADABS [177]. Для расчета и уточнения структуры использовали программы SHELXS-2016 и SHELXL-2016 [178]. Структура была решена⁴ сочетанием прямого метода и Фурье-синтеза; позиции атомов Н определены в разностных Фурье-синтезах. Уточнение структуры проводили методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов Н.

Порошковые дифрактограммы были получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение Cu-K_α , Ni фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение).

3.2. Система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

3.2.1. Фазовые равновесия

В этой системе, в отличие от остальных изученных в настоящей работе, есть литературные данные при температурах выше 0°C [166, 97, 165, 98], поэтому исследования фазовых равновесий проводили только при температурах ниже $0^\circ\text{C}/273.15 \text{ K}$. С учетом данных при положительных температурах были выбраны начальные составы с известным содержанием компонентов, гомогенные при комнатной температуре, но заведомо гетерогенные при температурах ниже $0^\circ\text{C}/273.15 \text{ K}$. Подобная пробоподготовка позволяет избежать неоднородности пространственного распределения веществ в исходной смеси, в результате чего

⁴ Расчеты выполнены д.х.н. А.Б. Илюхиным (ИОНХ РАН им. Курнакова)

могут образовываться метастабильные состояния, когда не успевает исчезнуть исходная твердая фаза и возникнуть равновесная. Если состав жидкой фазы по достижении состояния равновесия оказывается неизменным, то, согласно правилу рычага в трёхкомпонентной системе [55]:

- составы, соответствующие равновесной твёрдой фазе, насыщенной жидкости, влажному остатку и исходной смеси должны лежать на одной конноде (в случае однофазного осадка),
- состав насыщенной жидкости соответствует точке сонасыщения по двум твердым фазам А и В, исходный состав и состав влажного остатка должны находиться в области, образуемой составом насыщенной жидкости, фазы А и фазы В (в случае двухфазного осадка).

В настоящей работе образцы термостатировали в течение времени, заведомо превышающего время установления равновесия (несколько суток), поэтому в большинстве случаев конноды проводили через составы насыщенного раствора и исходной смеси (а не влажного остатка).

Для измерения были выбраны две температуры – одна ниже солидуса бинарной системы NaCl–H₂O (-23 °C/250.15 K), другая – выше солидуса (-10.8 °C / 262.35 K). Результаты представлены в таблицах 3.3 и 3.4, соответственно.

Таблица 3.3. Растворимость солей в системе NaCl – ZnCl₂ – H₂O при температуре -23 °C / 250.15 K и давлении 0.1 МПа^а

№	Начальный состав, 100w ^б		Состав жидкой фазы, 100w ^б		Равновесная твёрдая фаза
	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂	NaCl	
1	49.06	9.38	48.30	5.58	2NaCl·ZnCl ₂ ·3H ₂ O+ZnCl ₂ ·3H ₂ O
2	45.51	15.19	45.97	7.85	2NaCl·ZnCl ₂ ·3H ₂ O
3	23.25	24.32	23.93	19.82	NaCl
4	12.81	29.69	14.97	20.95	NaCl
5	24.98	5.03	28.57	5.75	Лёд
6	19.73	9.97	23.05	11.65	Лёд
7	16.94	14.96	18.01	15.90	Лёд
8	32.89	22.74	31.63	17.35	2NaCl·ZnCl ₂ ·3H ₂ O + NaCl
9	41.46	17.90	41.19	11.07	2NaCl·ZnCl ₂ ·3H ₂ O
10	55.91	4.46	55.15	2.92	2NaCl·ZnCl ₂ ·3H ₂ O
11	53.54	9.05	54.26	2.77	2NaCl·ZnCl ₂ ·3H ₂ O
12	2.48*	63.07	4.23	20.21	NaCl + NaCl·2H ₂ O

^а Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.2$ K, $u(P) = 1000$ Па, $u_r(\text{NaCl}) = 0.02$, $u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.002$, $^*u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.003$, $^b w$, массовая доля (u_r – относительные отклонения)

Таблица 3.4. Растворимость солей в системе $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре -10.8°C / 262.35 K и давлении 0.1 МПа ^a

№	Начальный состав, $100w^b$		Состав жидкой фазы, $100w^b$		Состав мокрого остатка, $100w^b$		Равновесная твёрдая фаза
	ZnCl_2	NaCl	ZnCl_2	NaCl	ZnCl_2	NaCl	
1	53.77	6.50	54.70	6.72	44.15	38.47	$2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	45.84	12.01	45.95	10.67	43.60	37.40	$2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	38.48	20.01	37.52	14.59	43.73	37.63	$2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	6.73*	8.01	9.08	9.96			лёд
5	5.10*	10.84	5.21	11.88			лёд
6	11.63	39.36	15.36	21.40			NaCl
7	9.99	27.63	11.21	21.95			NaCl
8	24.86	30.86	28.52	20.81			NaCl
9	2.50*	34.93	3.13	21.91			$\text{NaCl} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.2\text{ K}$, $u(P) = 1000\text{ Па}$, $u_r(\text{NaCl}) = 0.02$, $u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.002$, $^*u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.003$, $^b w$, массовая доля (u_r – относительные отклонения)

При -10.8°C / 262.35 K была выделена и высушена с помощью фильтровальной бумаги фаза $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, для которой в литературе имелись разночтения относительно количества воды [97, 98, 165, 166]. В настоящей работе при определении значения n использовали состав «влажного остатка», так как полностью удалить маточный раствор не удалось. Учитывая состав исходной смеси и правило Шрейнемакера, было показано, что выделенная фаза представляет собой тригидрат. Косвенно этот результат был подтвержден с помощью термогравиметрического анализа (см. обсуждение результатов). Полученная нами ТГ-кривая изображена на рисунке 3.5.

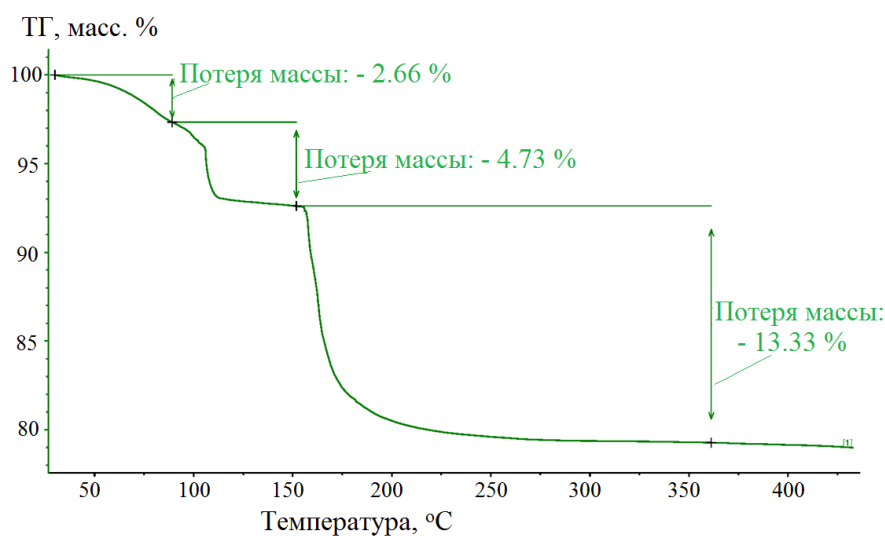


Рисунок 3.5. Экспериментальная ТГ-кривая синтезированного соединения $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

3.2.2.Объёмные свойства растворов

Плотности ненасыщенных растворов в системе NaCl–ZnCl₂–H₂O при разных температурах, определенные экспериментально и рассчитанные по модели Лалиберте, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Плотность ненасыщенных растворов в системе NaCl – ZnCl₂ – H₂O при разных температурах и давлении 0.1 МПа^а

№	Состав, 100w ^a		Плотность, кг/м ³		100· Δ _r (ρ) ^b	№	Состав, 100w ^a		Плотность, кг/м ³		100· Δ _r (ρ) ^b
	ZnCl ₂	NaCl	эксп	расч			ZnCl ₂	NaCl	эксп	расч	
T = 288.15 K											
1	58.21	0.00	1702.7	1703.3	0.04	7	20.42	13.03	1316.4	1305.0	-0.9
2	53.54	9.05	1703.5	1744.7	2.4	8	12.44	21.48	1277.8	1292.1	1.1
3	55.91	4.46	1703.2	1724.0	1.2	9	10.38	17.92	1225.2	1238.6	1.1
4	37.07	6.27	1468.1	1444.1	-1.6	10	8.11	14.00	1176.8	1182.3	0.5
5	37.36	13.25	1505.5	1526.4	1.4	11	5.67	9.79	1121.7	1124.8	0.3
6	25.85	9.24	1352.1	1332.3	-1.5	-	-	-	-	-	-
T = 298.15 K											
1	58.21	0.00	1692.5	1696.3	0.2	7	20.42	13.03	1307.9	1298.8	-0.7
2	53.54	9.05	1692.5	1737.5	2.7	8	12.44	21.48	1271.4	1285.7	1.1
3	55.91	4.46	1692.6	1716.8	1.4	9	10.38	17.92	1218.8	1232.7	1.1
4	37.07	6.27	1461.2	1437.4	-1.6	10	8.11	14.00	1170.5	1177.1	0.6
5	37.36	13.25	1495.4	1519.2	1.6	11	5.67	9.79	1116.2	1120.4	0.4
6	25.85	9.24	1342.7	1326.1	-1.2	-	-	-	-	-	-
T = 323.15 K											
1	58.21	0.00	1666.6	1675.4	0.5	7	20.42	13.03	1287.9	1281.8	-0.5
2	53.54	9.05	1665.7	1719.0	3.2	8	12.44	21.48	1255.0	1269.6	1.2
3	55.91	4.46	1666.1	1697.0	1.9	9	10.38	17.92	1203.2	1217.2	1.2
4	37.07	6.27	1435.6	1418.5	-1.2	10	8.11	14.00	1155.1	1162.5	0.6
5	37.36	13.25	1471.9	1501.0	2.0	11	5.67	9.79	1101.6	1107.0	0.5
6	25.85	9.24	1321.6	1308.4	-1.0	-	-	-	-	-	-

^аСтандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.2$ К, $u(P) = 1000$ Па, $u_r(\rho) = 0.002$ [176], $u_r(\text{NaCl}) = 0.0014$, $u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.002$, ^а w - массовая доля, ^б относительное отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных (в %); u_r – относительные отклонения

Результаты экспериментального изучения системы хлорид натрия – хлорид цинка – вода представлены в статье [31].

3.3. Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

3.3.1. Фазовые равновесия

Образцы с относительно высокими исходными концентрациями готовили из расплавов кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выдерживая их смеси при постоянном перемешивании при температурах немного выше точки плавления. Готовые смеси анализировали, уточняя стехиометрию по воде.

Тетрагидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ склонен к образованию пересыщенных растворов [112, 131, 132], поэтому в этой системе условия кристаллизации подбирали специально. Для проверки достижения состояния равновесия периодически проводили отбор жидкой фазы. Соотношения объёмов аликвот и раствора были таковы, что изменением общего состава во время отбора можно было пренебречь (порядка 1:100). С помощью такой процедуры удавалось не только убедиться в достижении равновесного состояния системы, но и оценить воспроизводимость результатов опытов для смесей с одинаковым исходным составом. Отбор проб осуществляли быстро (менее минуты на операцию), за это время температура образцов оставалась постоянной в пределах погрешности.

Независимым подтверждением достоверности полученных результатов можно считать хорошую сходимость данных, полученных на образцах с разным способом гомогенизации. Состав насыщенного раствора над твердой фазой совпадал в пределах экспериментальной погрешности для образцов, полученных при перемешивании⁵ и без него.

Для некоторых составов требовалось внесение затравки – крошечных кристаллов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ либо $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; масса кристаллов не превышала 0.1 г, поэтому внесение затравки не влияло на общий состав смеси (в пределах погрешности определения состава). Наличие затравки было принципиально важным при изучении растворов, склонных к пересыщению (особенно вблизи точек сонасыщения). При внесении затравки пересыщенный раствор в течение 5-10 минут превращался в гетерогенную смесь. Такие образцы оставляли ещё на 2-3 дня для установления равновесия и седиментации осадка, после чего проводили анализ фаз.

Результаты измерений фазовых равновесий в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при трёх температурах представлены в таблицах 3.6, 3.7 и 3.8.

⁵ В случае перемешивания смесей, магнитную мешалку отключали за 1-2 часа до пробоотбора для полной седиментации осадка.

Таблица 3.6. Растворимость солей в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O при температуре $15.0\text{ }^\circ\text{C}$ / 288.1 K и давлении 0.1 МПа^a

№	Начальный состав, $100w^b$		Состав жидкой фазы, $100w^b$		Равновесная твёрдая фаза
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
1	1.93	60.20	5.01	48.51	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	8.40	50.35	15.38	37.18	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3	8.91	50.38	15.21	37.50	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4	18.87	39.54	22.4	31.98	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	26.8	32.2	31.4	25.37	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	37.55	20.9	41.01	16.3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	48.99	11.02	41.02	16.9	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	49.02	7.29	46.98	7.86	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9	50.72	5.52	48.20	6.04	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	56.24	1.66	50.52	2.88	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.1\text{ K}$, $u(P) = 1000\text{ Па}$, $u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.004$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, ^b w , массовая доля (u_r – относительные отклонения)

Таблица 3.7. Растворимость солей в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O при температуре $-10.8\text{ }^\circ\text{C}$ / 262.35 K и давлении 0.1 МПа^a

№	Начальный состав, $100w^b$		Состав жидкой фазы, $100w^b$		Равновесная твёрдая фаза
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
1	6.97	13.55	8.56	16.64	Лёд
2	11.97	9.11	14.52	11.05	Лёд
3	17.02	4.53	19.13	5.10	Лёд
4	5.67	46.17	7.15	39.08	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	10.84	41.56	14.79	32.03	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	19.30	30.64	21.02	26.57	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	20.21	33.36	26.32	22.14	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	25.58	27.55	31.30	18.10	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9	43.98	6.96	39.44	8.43	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	45.00	5.00	40.81	6.20	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11	46.99	3.01	42.65	3.83	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12	41.91	15.81	34.87	14.88	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
13	30.00	30.00	34.65	15.17	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.2\text{ K}$, $u(P) = 1000\text{ Па}$, $u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.0204$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, ^b w , массовая доля (u_r – относительные отклонения)

Таблица 3.8. Растворимость солей в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O при температуре $-21.3\text{ }^\circ\text{C}/251.85\text{ K}$ и давлении 0.1 МПа^a

№	Начальный состав, $100w^b$		Состав жидкой фазы, $100w^b$		Равновесная твёрдая фаза
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
1	8.57	16.63	12.52	24.3	Лёд
2	14.53	11.03	20.2	15.33	Лёд
3	19.13	5.1	26.64	7.11	Лёд
4	5.07	44.94	7.2	36.59	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	10.42	39.58	13.92	30.62	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	15.01	34.97	19.4	25.53	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	20.01	29.96	24.95	21.04	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	25.01	24.97	29.77	17.15	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9	40.00	20.00	32.16	14.02	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10	30.00	30.00	32.07	14.63	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
11	43.97	6.96	36.78	9.85	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12	44.99	5.02	38.74	6.94	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13	47	3.02	40.45	4.26	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14	43.40	6.01	38.72	7.46	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15	43.70	4.11	40.74	4.59	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
16	46.26	1.34	42.76	1.91	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
17	47.22	0.43	42.96	0.96	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
18	47.68	0	42.20	0	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.5\text{ K}$, $u(P) = 1000\text{ Па}$, $u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.0204$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, ^b w , массовая доля (u_r – относительные отклонения)

3.3.2. Объёмные свойства растворов

Плотности ненасыщенных растворов в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – H_2O при разных температурах, определенные экспериментально и рассчитанные по модели Лалиберте, приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9. Плотность ненасыщенных растворов в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при разных температурах и давлении 0.1 МПа

№	Состав, 100w ^a		Плотность, ρ кг/м ³		100 · Δ _r (ρ) ^b	№	Состав, 100w ^a		Плотность, ρ кг/м ³		100· Δ _r (ρ) ^b
	Zn(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	эксп	расчет			Zn(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	эксп	Расчет	
T = 298.15 K											
1	3.29	47.94	1525.0	1502.7	-1.5	8	31.87	12.16	1489.5	1472.0	-1.2
2	11.92	38.14	1524.5	1506.7	-1.2	9	42.85	4.98	1548.4	1547.0	-0.09
3	24.26	25.97	1559.0	1536.7	-1.4	10	38.06	9.90	1538.6	1537.7	-0.06
4	38.77	14.80	1644.7	1617.8	-1.6	11	33.64	14.78	1534.3	1533.8	-0.03
5	2.65	38.60	1395.3	1381.0	-1.0	12	28.79	19.70	1523.9	1523.8	-0.009
6	10.04	32.12	1417.6	1405.4	-0.9	13	24.16	24.69	1516.8	1518.1	0.09
7	20.49	21.93	1444.0	1428.7	-1.1	-	-	-	-	-	-
T = 323.15 K											
1	3.29	47.94	1513.9	1481.8	-2.1	5	2.65	38.60	1385.7	1362.2	-1.7
2	11.92	38.14	1513.5	1485.5	-1.8	6	10.04	32.12	1407.4	1386.1	-1.5
3	24.26	25.97	1547.6	1514.8	-2.1	7	31.87	12.16	1434.0	1451.5	1.2
4	38.77	14.80	1632.2	1594.1	-2.3	8	42.85	4.98	1478.9	1524.8	3.1

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.02 \text{ K}$, $u(P) = 1000 \text{ Па}$, $u_r(\rho) = 0.004$ [176], $u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, ^a w - массовая доля, ^b относительное отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных (в %); u_r – относительные отклонения

3.3.3. Активность воды

При приготовлении некоторых растворов для предотвращения гидролиза дополнительно использовали стандартизованную 1.00 М HNO_3 , приготовленную из концентрированной азотной кислоты марки х.ч. Концентрацию растворов после дегазации и измерений $P(\text{H}_2\text{O})$ дополнительно контролировали с помощью химического анализа. Состав исследуемых растворов в трехкомпонентной системе после дегазации приведен в таблице 3.10.

Результаты измерения давления насыщенного пара над растворами системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.10. Конечный состав исследуемых растворов в системе нитрат цинка – нитрат кальция – вода

№	Zn(NO ₃) ₂ ^a	Ca(NO ₃) ₂ ^a	HNO ₃ ^a		Zn(NO ₃) ₂ ^a	Ca(NO ₃) ₂ ^a	HNO ₃ ^a
	w, масс. %				w, масс. %		
1	30.60	8.52	0	4	15.32	17.28	0
2	23.15	6.31	0	5	13.65	40.57	0.00035
3	20.70	23.22	0	6	7.65	19.76	0.00031

^a Стандартные отклонения значений переменных: $u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, $u_r(w(\text{HNO}_3)) = 0.01$

Таблица 3.11. Результаты измерения давления насыщенного пара воды в системе Ca(NO₃)₂–Zn(NO₃)₂–H₂O

T^a , К	P	$u(P)$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$u(a)$	T^a , К	P	$u(P)$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$u(a)$
	кПа					кПа			
Раствор 1					Раствор 4				
308.03	4.164	0.012	0.745	0.002	308.05	4.662	0.013	0.833	0.002
298.15	2.356	0.008	0.744	0.003	298.15	2.643	0.008	0.834	0.003
288.15	1.260	0.005	0.738	0.003	288.15	1.429	0.006	0.838	0.004
Раствор 2					Раствор 5				
308.02	4.778	0.013	0.855	0.002	308.04	3.029	0.009	0.542	0.002
298.15	2.706	0.009	0.854	0.003	298.15	1.702	0.006	0.537	0.002
288.15	1.453	0.006	0.852	0.004	288.15	0.910	0.004	0.534	0.002
Раствор 3					Раствор 6				
308.04	3.930	0.011	0.703	0.002	308.03	4.901	0.013	0.877	0.002
298.15	2.226	0.007	0.703	0.002	298.15	2.786	0.009	0.879	0.003
288.15	1.192	0.005	0.699	0.003	288.15	1.501	0.006	0.880	0.004

^a Стандартное отклонение $u(T) = 0.01$ K, стандартные отклонения значений активности приведены в таблице ($u(a)$)

Результаты экспериментального изучения системы нитрат кальция – нитрат цинка – вода представлены в статье [32] и в тезисах доклада [35].

3.4. Система $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

3.4.1. Индивидуальные соединения

Безводная соль $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Параметры плавления безводной соли уточняли с помощью метода ДСК. Чтобы избежать деформации тигля, поддерживать фиксированное внешнее давление и удалить следовые количества воды из образцов, в крышке тигля делали отверстие. Безводную соль синтезировали из тетрагидрата непосредственно в процессе термоаналитических измерений или высушивая образцы в печи при 200°C / 473.15 K . Для получения надёжных параметров плавления безводной соли использовали несколько скоростей нагрева ($0.5, 2, 10, 20\text{ K/мин}$) и проверяли поведение образцов при термоциклировании. Поскольку безводная соль начинает разлагаться $\sim 330\div 350^\circ\text{C}$ / $603.15\div 653.15\text{ K}$, максимальная температура измерений не превышала 300°C / 603.15 K .

Кривые ДСК, полученные для образца $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева 10 K/мин и 0.5 K/мин в температурном интервале $250\text{--}300\text{ K/мин}$, представлены на рисунке 3.6. Параметры плавления безводной соли получены на малых скоростях сканирования: $T_m = 293.5^\circ\text{C}/566.7\text{ K}$ и $\Delta_m H = 33.4 \pm 0.6\text{ кДж/моль}$ (см. Обсуждение результатов).

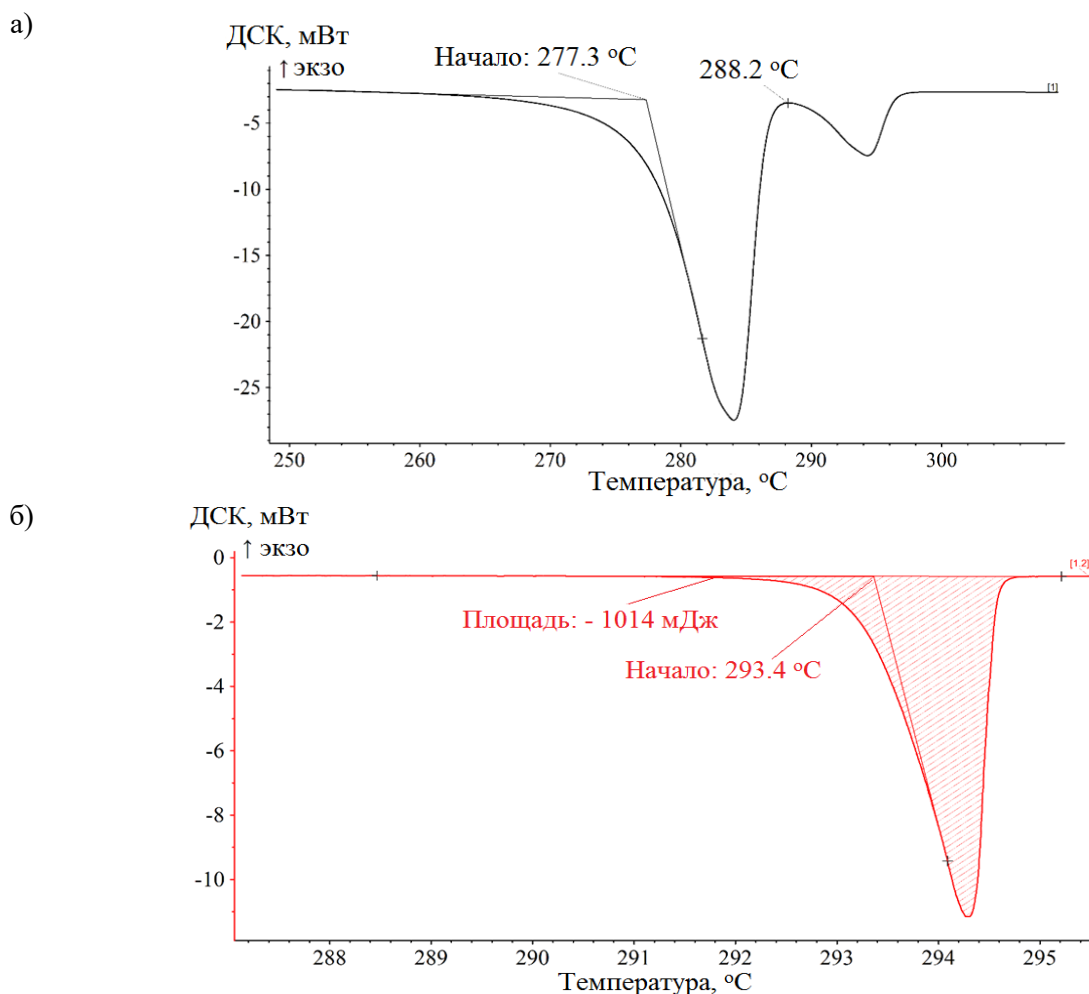


Рисунок 3.6. Кривые ДСК образца $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при разных скоростях сканирования: (а) $\text{HR} = 10\text{ K/мин}$, (б) $\text{HR} = 0.5\text{ K/мин}$

Новый низкотемпературный кристаллогидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. При изучении поведения тетра- и дигидрата метансульфоната цинка и фазовых равновесий в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (см. Обсуждение результатов) нами был обнаружен новый кристаллогидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не описанный в литературе. С помощью «энтальпийного метода» оценили количество молекул воды, которое попало в диапазон $n = 12\text{-}14$ (см. Обсуждение результатов). Точно определить содержание воды из термогравиметрических измерений также не удалось, так как этот гидрат плавится при $26^\circ\text{C} / 299.15 \text{ K}$ и теряет кристаллизационную воду уже в процессе взвешивания при комнатной температуре ($\sim 22^\circ\text{C}$). По результатам ТГ-анализа можно только утверждать, что гидрат содержит больше 8-и молекул воды.

Кристаллогидрат был выделен и высушен при $\sim 0^\circ\text{C}$, после чего проведен PCA монокристалла $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Согласно структурным данным, $n = 12$. В таблице 3.12 приведены параметры кристаллической решетки и результаты определения и уточнения структуры $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 0.1 МПа, а в таблице 3.13 – длины [Å] и углы [°] связей в рассчитанной структуре $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 100 К и 0.1 МПа. Для генерации эквивалентных атомов использовали следующие преобразования симметрии: ^{#1} $x\text{-}y, x, \text{-}z$; ^{#2} $\text{-}y, x\text{-}y+1, z$.

Таблица 3.12. Условия съёмки PCA, параметры кристаллической решетки и результаты определения и уточнения структуры $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 100 К и 0.1 МПа^a

Брутто-формула	$\text{C}_2\text{H}_{30}\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Zn}$
Молекулярная масса формульной единицы	471.75
Температура ^b , К	100
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	R-3
a^c , Å	9.1711
c^c , Å	21.491
Объём ^d , Å ³	1565.42
Z	3
Рассчитанная плотность, кг/м ³	1501
μ , mm ⁻¹	1.447
$F(000)$	744
Размер кристалла, мм	0.32 x 0.2 x 0.18
Диапазон θ , °	2.734, 33.779
Диапазон индексов Миллера	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-33 \leq l \leq 33$
Количество накопленных рефлексов	8825

Независимые рефлексy, Rint	1398, 0.0218
Поправка на поглощение	Полуэмпирическая по эквивалентам
Максимальное и минимальное пропускание	0.7467, 0.6349
Метод уточнения структуры	МНК по F ²
Данные /накладываемые ограничения/ параметры	1398 / 0 / 56
GOF	1.047
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0170, 0.0482
R1, wR2 (все данные)	0.0181, 0.0489

Стандартные отклонения: ^au(P) = 1000 Па, ^bu(T) = 2 К, ^cu(a) = 0.0002 Å, u(c) = 0.0005 Å, ^du(V) = 0.08 Å³

Таблица 3.13. Длины [Å] и углы [°] связей в структуре Zn(CH₃SO₃)₂·12H₂O при 100 К и 0.1 МПа^a

Длины связей L ^b , Å		Углы связей A ^c , °	
Zn(1)-O(1)x6	2.0743	O(1)-Zn(1)-O(1) ^{#1}	88.21
S(1)-O(2)x3	1.4605	O(2)-S(1)-O(2) ^{#2}	111.97
S(1)-C(1)	1.7581	O(2)-S(1)-C(1)	106.84
O(1)-H(1)	0.829	Zn(1)-O(1)-H(1)	124.5
O(1)-H(2)	0.804	Zn(1)-O(1)-H(2)	120.5
O(3)-H(3)	0.827	H(1)-O(1)-H(2)	109.3
O(3)-H(4)	0.819	H(3)-O(3)-H(4)	104.6
C(1)-H(5)x3	0.913	S(1)-C(1)-H(5)	106.4
		H(5)-C(1)-H(5) ^{#2}	112.4

Стандартные отклонения: ^au(T) = 2 К, u(P) = 1000 Па, ^b u_r(L) = 0.002, ^c u_r(A) = 0.001

Для определения количества цинка в синтезированной соли использовали метод комплексонометрического титрования. Среднее значение из 5-и параллельных измерений с пробами твердой соли составило 54.3±0.3 масс.% Zn, что хорошо согласуется с расчётным значением (54.18 масс.% Zn) в предположении стехиометрии соединения Zn(CH₃SO₃)₂·12H₂O.

Параметры плавления полученного соединения (T_m = 26.2±0.1°C / 299.35 К, Δ_mH = 78.9±0.1 кДж/моль) были определены из двух параллельных измерений образцов в завальцованном тигле без отверстия методом ДСК. Для одного образца проводили измерения с термоциклированием (рисунок 3.7), для другого – при обычном нагреве. Полученные пара-

метры фазового превращения хорошо согласуются между собой: при измерениях 1-го образца получено $T_{1,\text{onset}} = 26.3$, $T_{2,\text{onset}} = 26.3^\circ\text{C}$ (299.45 K); $\Delta_m H_1 = 167.5$ Дж/г, $\Delta_m H_2 = 167.3$ Дж/г, в случае второго – $T_{\text{onset}} = 26.1^\circ\text{C}$ (299.25 K) и $\Delta_m H = 167$ Дж/г.

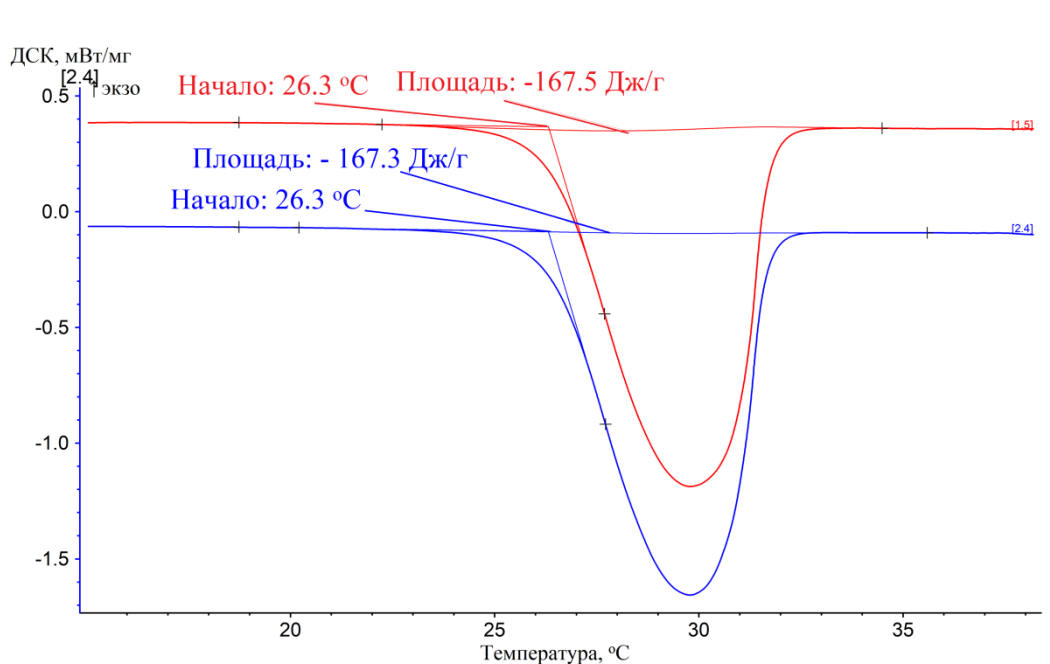
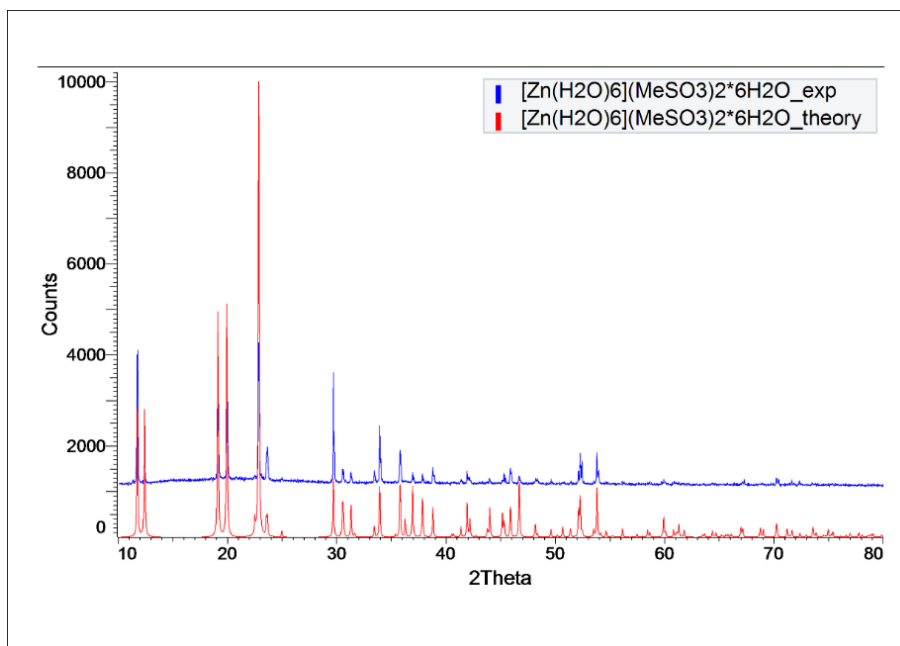
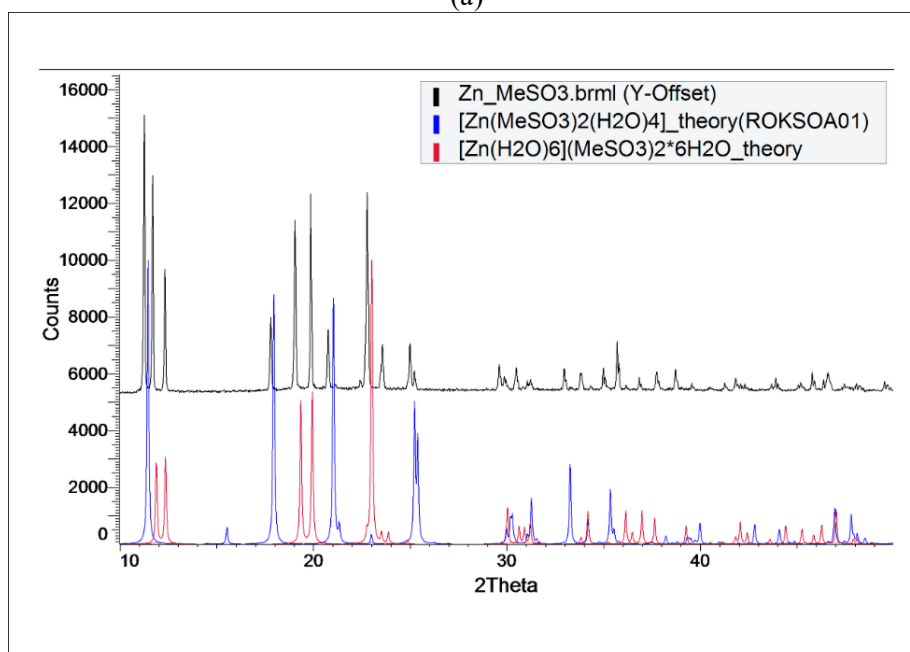


Рисунок 3.7. Кривая ДСК образца $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (красным – первый нагрев, синим – второй); HR = 2 K/мин

Во время подготовки проб было обнаружено, что $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ чувствителен к влажности окружающей среды и механическим воздействиям, что в дальнейшем было подтверждено методом РФА. Так, судя по порошковой дифрактограмме свежеперетертого образца $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, снятого под пленкой (рисунок 3.8.а), образец состоит из одной фазы – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При более длительном перетирании образца на порошковой дифрактограмме появляются рефлексы двух фаз - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.8.б).



(a)



(б)

Рисунок 3.8. Порошковая дифрактограмма образца $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: (а) снято под плёнкой, (б) проведено предварительное перетирание, снято без пленки

3.4.2. Фазовые равновесия

При изучении растворимости гидратов метансульфоната цинка использовали два метода – ДСК и изотермической растворимости. Координаты солидуса (в широком диапазоне составов) и ликвидуса (в случае ветви растворимости льда и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при нескольких температурах) определяли методом ДСК. При этом были проблемы при температурах, близких к эвтектической, из-за плохого разрешения пиков солидуса и ликвидуса. В связи с тем, что при слабом изменении растворимости с температурой значительно уменьшается точность определения температуры ликвидуса методом ДСК, для более надежного

измерения растворимости кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ был использован метод изотермической растворимости. Как оказалось, в случае $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворимость действительно слабо зависит от температуры во всём исследуемом диапазоне, а растворимость $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ изменяется заметно от 5°C / 278.15 K до температуры плавления.

На рисунке 3.9 представлены типичные кривые ДСК водных растворов $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, один состав – из области кристаллизации льда (голубой), другой – из области кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (синяя кривая). Результаты, полученные обоими методами, представлены в таблице 3.14.

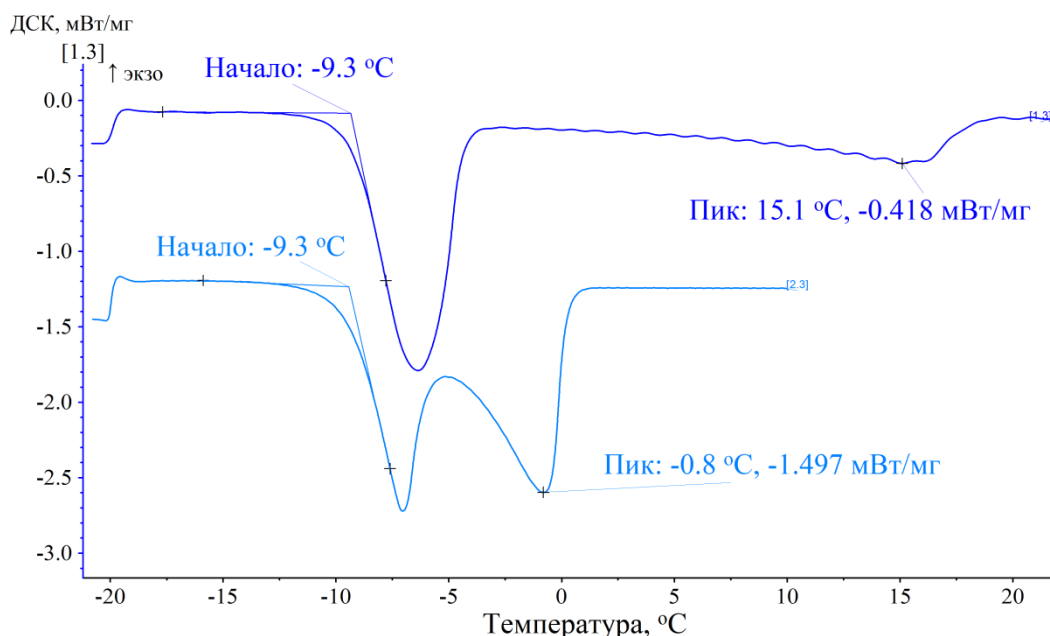


Рисунок 3.9. Кривые ДСК смесей $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, 10.13 масс.% (голубой) и 40.84 масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (синий); HR = 2 К/мин

Таблица 3.14. Координаты ликвидуса (T_l) и солидуса (T_s) системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ при $P = 101\text{ кПа}$ и площади сегмента пика солидуса ($S_{1/2}$) для оценки эвтектического состава «энthalпийным методом»

Метод анализа	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$		T_l^b	Равновесные твердые фазы
	$100w^a$	x^a		
Изотермическая растворимость	24.97	0.02293	268.15 ^c	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	24.91	0.02285	272.85 ^c	
	27.16	0.02561	278.15	
	31.16	0.03092	283.15	
	36.68	0.03923	288.25	
	41.10	0.04688	291.15	
	44.80	0.05411	294.15	

	53.88	0.07608	298.15		Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O
	54.17	0.07691	298.15		
	55.31	0.08024	298.35		
	54.80	0.07873	300.15		
	55.74	0.08153	308.15		
	55.37	0.08040	313.15		
	56.31	0.08329	323.15		
	58.39	0.09001	338.15		
	59.50	0.09384	343.15		
ДСК	4.21	0.00308	271.3		Лёд
	7.34	0.00553	269.5		
	7.90	0.00599	270.4		
	10.13	0.00788	269.9		
	13.61	0.01094	266.6		
	40.84	0.04612	288.8		Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ ·12H ₂ O
	56.4	0.08291	337.7		Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O
	61.68	0.10100	353.2		
Метод анализа	Zn(CH ₃ SO ₃) ₂		T_s^b	$S_{1/2}^f$, Дж/г	Равновесные твер- дые фазы
	100w ^a	x^a			
ДСК	4.21	0.00308	263.8	34.1	Лёд + Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ ·12H ₂ O
	7.34	0.00553	263.7	69.0	
	7.90	0.00599	263.8	69.1	
	10.13	0.00788	263.8	73.1	
	13.61	0.01094	263.8	94.2	
	17.42	0.01459	263.8	117.2	
	19.65	0.01687	263.5	141.5	
	25.90	0.02393	263.9	150.0	
	26.31	0.02443	263.4	132.7	
	30.90	0.03040	263.8	125.3	
	33.92	0.03473	263.2	96.7	
	37.90	0.04101	263.5	67.5	
	39.82	0.04430	263.2	51.7	
	40.84	0.04612	263.9	52.0	
	41.82	0.04793	263.4	61.2	
	46.30	0.05692	263.5	23.2	
	47.10	0.05866	263.6	7.0	

	56.4	0.08291	295.8		Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ ·12H ₂ O+ Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O
	61.68	0.10100	296.0		

Стандартные отклонения: $u(p) = 1000$ Па, $^a u_r(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2) = 0.002$, $^b u(T) = 0.2$ К, $^c u(T) = 0.5$ К, $^d u(T) = 1$ К, $^f u_r(S_{1/2}) = 0.005$; w^a – массовый процент, x^a – мольная доля

3.4.3. Объёмные свойства растворов

Экспериментально измеренные плотности ненасыщенных растворов в системе в системе Zn(CH₃SO₃)₂–H₂O при разных температурах приведены в таблице 3.15. Параметры модели Лалиберте для Zn(CH₃SO₃)₂–H₂O отсутствовали в литературе и были определены нелинейной оптимизацией с помощью библиотечного скрипта `lsqnonlin.m` в среде MATLAB в рамках настоящей работы (таблица 3.16). В качестве целевой функции использовали сумму по всем оптимизируемым точкам квадратов разностей между «кажущимся» объёмом, рассчитываемым из экспериментальных данных i -ой точки с массовой долей метансульфоната цинка w_i :

$$\overline{v}_i^{\text{экс}} = \frac{1 - \frac{\rho_{\text{экс},i}(1-w_i)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}}{\rho_{\text{экс},i}w_i} \quad (3.18),$$

и $\overline{v}_i^{\text{расч}}$ – «кажущимся» объёмом, задаваемым моделью Лалиберте в i -ой точке по формуле (2.8) (см. раздел 2.2.4). Значимость и погрешности параметров определялись с помощью библиотечного скрипта `nlpars.m` в среде MATLAB.

Плотность рассчитывалась по формуле формуле (2.13) (см. раздел 2.2.4) с использованием параметров, представленных в таблице 3.16. Предсказательная способность полученной параметризации модели в бинарной системе была проверена на результатах, не использовавшихся при оптимизации параметров. Результаты сопоставления расчетных и измеренных величин для обоих наборов данных (использовавшихся и не использовавшихся при оптимизации) представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15. Плотность ненасыщенных растворов в системе Zn(CH₃SO₃)₂–H₂O при разных температурах и давлении 0.1 МПа^a

Использовались при оптимизации параметров						
Zn(CH ₃ SO ₃) 2 масс. %	Плотность ρ^a , кг/м ³					
	25.0 °C /298.15 K			50.0 °C /323.15 K		
	эксп.	расч.	100· $\Delta_r(\rho)^b$	эксп.	расч.	100· $\Delta_r(\rho)^b$
5.12	1033.5	1033.7	0.02	1024.1	1024.3	0.02
10.51	1074.5	1073.7	-0.07	1064.1	1063.9	-0.02
15.31	1113.2	1112.1	-0.10	1103.0	1101.8	-0.11

25.37	1202.4	1202.0	-0.03	1191.1	1190.7	-0.04
30.45	1250.5	1253.2	0.22	-	-	
37.50	1327.1	1331.9	0.36	1314.6	1318.9	0.33
Не использовались при оптимизации параметров						
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ масс. %	Плотность ρ^a , кг/м ³					
	25.0 °C / 298.15 K		35.0 °C / 308.15 K		50.0 °C / 323.15 K	
	эксп.	расч.	100· $\Delta_r(\rho)^b$	эксп.	расч.	100· $\Delta_r(\rho)^b$
5.26	1033.9	1034.7	0.08	1031.9	1031.5	-0.04
8.63	1058.6	1059.4	0.08	1056.8	1056.2	-0.06
14.45	1104.5	1105.0	0.05	1101.6	1101.6	0.00
20.95	1157.6	1160.8	0.3	1155.2	1157.1	0.16
27.16	1210.1	1219.6	0.8	1208.0	1215.6	0.63

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.02$ К, $u(P) = 1000$ Па, $u_r(\rho) = 0.002$ [176], $u_r(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2) = 0.002$, ^b относительное отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных (в %); u_r – относительные отклонения

Таблица 3.16. Значения констант $c_0 - c_4$ в уравнении (2.8) для водного раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

c_0 , кг/м ³	c_1 , кг/м ³	c_2 , безразмерный	c_3 , 1/°C	c_4 , °C
2769±200	11.84±0.3	0	0	-302.8±30

3.4.4. Активность воды

Первоначально измерения давления насыщенного пара растворителя над растворами метансульфоната цинка планировали проводить в интервале температур 288.15 – 308.15 К. Однако, для одного из составов (раствор №3) было обнаружено, что активность с температурой не изменяется, поэтому дальнейшие измерения для всех растворов проводили при комнатной температуре. Исключение составил наиболее концентрированный раствор (№1), для него измеряли давление насыщенного пара при 35 °C / 308.15 К, чтобы избежать попадания в гетерогенную область из-за резкого изменения растворимости с температурой.

Измеренные значения давлений насыщенных паров воды и рассчитанные по ним активности воды в ненасыщенных растворах системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17. Результаты измерения давления насыщенного пара над растворами метансульфоната цинка при 25 °С / 298.15 К (раствор № 1 измерен при 35 °С / 308.15 К)

№	w, масс. %	$P_{298.15\text{ К}}$, кПа	$P_{308.15\text{ К}}$, кПа	$a_{298.15\text{ К}}$	$a_{308.15\text{ К}}$
1	54.2±0.2	-	3.139±0.02	-	0.558±0.005
2	45.01±0.12	2.310±0.01	-	0.729±0.004	-
3	39.78±0.11	2.564±0.01	4.558±0.02	0.809±0.004	0.810±0.004
4	21.47±0.09	2.948±0.01	-	0.931±0.004	-
5	25.12±0.10	2.908±0.02	-	0.917±0.005	-
6	17.08±0.09	3.026±0.02	-	0.955±0.005	-
7	9.44±0.08	3.080±0.02	-	0.972±0.005	-

Результаты экспериментального изучения системы метансульфонат цинка – вода представлены в статье [33] и тезисах доклада [34].

3.5. Система $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

3.5.1. Фазовые равновесия

В отличие от предыдущих систем, эта система образована солями с одноименным катионом – цинком, и, судя по предварительным экспериментом, ее растворы обладают схожими транспортными свойствами с растворами $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, особенно в области составов, насыщенных по хлориду цинка.

С учетом соотношения компонентов в исследуемых составах и возможных проблемах при пробоотборе (длительная и неполная седиментация осадка, мелкодисперсная твёрдая фаза), смеси для исследований готовили разными способами. Исходный водный раствор ZnCl_2 стандартизовали по Zn^{2+} ; смеси получали, смешивая рассчитанные количества дистиллированной воды, исходного раствора ZnCl_2 и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (либо раствора или расплава $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, см. ниже). Масса одной смеси составляла ~7 (для предварительного определения границ ликвидуса) или ~25 г (при уточнении положения фазовых полей).

Выбор прекурсора метансульфоната цинка (расплав $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, сухой или влажный $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) для приготовления исследуемых смесей зависел от результатов предварительного термостатирования пробных составов:

1. влажные крупные кристаллы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выделяли из насыщенного горячего раствора для приготовления составов, в которых равновесной твёрдой фазой являлся соответствующий гидрат⁶;

⁶ Подобную процедуру проводили для создания крупных центров кристаллизации в растворах, чтобы избежать появления мелкодисперсного осадка, часто образующегося при спонтанной кристаллизации при сильном переохлаждении и затрудняющего количественное разделение фаз при пробоотборе.

2. расплав $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / насыщенный горячий раствор $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁷ использовали для приготовления исходных составов заданной концентрации в случае, когда равновесной твёрдой фазой, предположительно, являлся тот или иной кристаллогидрат хлорид цинка, либо когда в равновесии с раствором должны были находиться две твёрдые фазы;

3. весовую форму 4-водного кристаллогидрата использовали при приготовлении большинства исходных составов, выдерживаемых при -10.8°C / 262.35 K.

Для прекурсоров, приготовленных согласно п.1 и 3, исходный состав не всегда удалось определить с достаточной степенью надежности, в этих случаях вместо исходных составов для идентификации равновесной твёрдой фазы использовали влажные остатки. Результаты определения фазовых границ в системе приведены в таблицах 3.18 и 3.19.

Таблица 3.18. Растворимость солей в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при температуре 25.0°C / 298.15 K и давлении 0.1 МПа^a

No	Состав жидкой фазы, 100w ^b		Состав влажных остатков 100w ^b		Равновесная твёрдая фаза
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	ZnCl_2	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	ZnCl_2	
1	1.26	75.83	—	—	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$
2	5.35	70.73	—	—	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$
3	10.29	65.72	—	—	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$
4	14.18	63.05	17.31	61.31	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	23.71	43.70	26.78	11	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	24.13	43.30	31.24	33.20	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	27.47	36.05	33.66	33.97	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	36.74	18.77	40.79	17.30	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9	36.90	18.68	—	—	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10	41.55	14.62	44.10	13.41	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
11	46.60	7.31	47.48	7.20	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12	50.80	2.40	—	—	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 1000$ Па, $u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.012$, $u_r(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2) = 0.018$, ^b w, массовая доля (u_r – относительные отклонения)

⁷ Концентрация уточняли методом комплексонометрического титрования.

Таблица 3.19. Растворимость солей в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при температуре $-10.8\text{ }^\circ\text{C}$ / 262.35 K и давлении 0.1 МПа^a

No	Состав жидкой фазы, $100w^b$		Состав влажных остатков $100w^b$		Равновесная твёрдая фаза
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	ZnCl_2	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	ZnCl_2	
1	4.89	17.54	2.60	10.43	Лёд
2	9.52	13.44	6.65	9.99	Лёд
3	16.18	7.34	10.07	5.30	Лёд
4	17.29	7.18	16.29	2.49	Лёд + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
5	17.67	7.45	22.48	2.00	Лёд + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
6	17.40	9.60	33.81	4.99	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
7	14.92	12.67	54.17	0.58	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
8	13.52	14.90	—	—	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
9	12.95	14.33	—	—	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
10	12.04	22.87	33.91	9.97	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
11	10.68	30.30	33.65	15.02	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
12	11.03	32.06	26.85	20.23	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
13	13.38	42.62	22.27* 51.59**	32.69* 17.03**	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
14	12.77	43.00	27.73* 43.86**	27.84* 23.07**	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
15	11.55	46.76	17.51	42.93	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
16	8.57	60.68	14.69	57.21	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
17	7.09	63.28	6.01	64.85	$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
18	5.20	62.50	3.24	67.28	$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

^a Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.1\text{ K}$, $u(P) = 1000\text{ Па}$, $u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.012$, $u_r(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2) = 0.018$, ^b w , массовая доля (u_r – относительные отклонения). В точке сонасыщения по $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наблюдалось пространственное разделение осадка: *верхняя фракция, **нижняя фракция

3.5.2. Объёмные свойства растворов

Экспериментально измеренные и рассчитанные по модели Лалиберте плотности ненасыщенных растворов системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при разных температурах приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20. Плотности ненасыщенных растворов в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при разных температурах и давлении 0.1 МПа

№	Состав, 100w ^a		Плотность ρ , кг/м ³		
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, масс. %	ZnCl_2 , масс. %	эксп	расч	$100 \cdot \Delta_r(\rho)^b$
$T = 298.15 \text{ K}$					
1	20.02	23.12	1404.7	1429.2	1.7
2	14.97	29.26	1412.8	1450.9	2.6
3	16.36	10.25	1211.0	1227.8	1.4
4	7.32	44.74	1553.2	1581.5	1.8
5	7.59	14.83	1181.7	1195.4	1.1
6	24.48	14.06	1331.1	1361.0	2.2
$T = 323.15 \text{ K}$					
1	20.02	23.12	1404.7	1412.7	0.6
2	14.97	29.26	1412.8	1433.7	1.5
3	16.36	10.25	1211.0	1214.2	0.3
4	7.32	44.74	1553.2	1562.9	0.6
5	7.59	14.83	1181.7	1180.8	0.1
6	24.48	14.06	1331.1	1346.0	1.1

^a w, массовые доли. Стандартные отклонения $u(T) = 0.02 \text{ K}$, $u(p) = 1 \text{ кПа}$, $u_r(\rho) = 0.004$ [176], $u_r(w(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)) = 0.002$, $u_r(w(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)) = 0.002$, ^b относительное отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных

3.5.3. Активность воды

После дегазации и измерений давления насыщенного пара дополнительно проводили химический анализ растворов на содержание Zn^{2+} и Cl^- (см. раздел 4.1.2); это было необходимо для корректного отнесения результатов измерений $P(\text{H}_2\text{O})$ к определенным составам жидкой фазы. В таблице 3.21 приведены составы исследуемых трехкомпонентных растворов после дегазации, рассчитанные по потере массы и найденные с помощью химического анализа; видно, что значения хорошо согласуются между собой.

Таблица 3.21. Состав исследуемых растворов в трехкомпонентной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ после дегазации и проведения опытов по измерению давления насыщенного пара воды

№	Расчет по потере массы, w, масс. %		Результат хим. анализа, w, масс. %	
	w ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), %	w (ZnCl_2), %	w ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), %	w (ZnCl_2), %
1	22.11	23.86	22.36	23.67
2	14.97	29.26	15.12	29.35

3	16.67	10.25	16.80	10.27
4	8.11	44.77	8.56	44.54
5	7.62	14.90	7.18	14.99
6	24.73	13.98	24.94	13.89

Результаты измерения давления насыщенного пара над растворами системы $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при разных температурах приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22. Результаты измерений давления насыщенного пара воды в системе $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$

T^a , К	P	$u(P)$	$a(\text{H}_2\text{O})$	$u(a)$	T^a , К	P	$u(P)$	$a(\text{H}_2\text{O})$	$u(a)$
	кПа					кПа			
Раствор №1					Раствор №2				
308.15	3.978	0.012	0.707	0.002	308.15	4.150	0.009	0.7379	0.0016
298.15	2.205	0.005	0.6963	0.0016	298.15	2.314	0.005	0.7307	0.0016
288.15	1.175	0.003	0.6896	0.0018	288.15	1.243	0.003	0.7295	0.0018
Раствор №3					Раствор №4				
308.15	5.036	0.011	0.895	0.002	308.15	3.135	0.009	0.5575	0.0016
298.15	2.830	0.007	0.894	0.002	298.15	1.723	0.004	0.5441	0.0013
288.15	1.516	0.004	0.890	0.002	288.15	0.912	0.003	0.5352	0.0018
Раствор №5					Раствор №6				
308.15	5.156	0.015	0.917	0.003	308.15	4.498	0.012	0.800	0.002
298.15	2.893	0.007	0.914	0.002	298.15	2.517	0.007	0.795	0.002
288.15	1.550	0.004	0.910	0.002	288.15	1.347	0.004	0.791	0.002

^aСтандартное отклонение $u(T) = 0.02$ К

Результаты экспериментального изучения системы метансульфонат цинка – хлорид цинка - вода представлены в тезисах доклада [36].

4. Обсуждение результатов

4.1. Система $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

4.1.1. Фазовые равновесия

Растворимость солей в системе $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ изучалась в работах разных авторов в температурном интервале $0\div 75\text{ }^\circ\text{C}$ / $273.15\div 348.15\text{ K}$ [166, 97, 165, 98]. Результаты, полученные в настоящей работе, заметно расширили температурный диапазон исследований фазовых равновесий в этой системе; данных в области отрицательных температур в литературе нам найти не удалось. Изотермические сечения фазовой диаграммы $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 262.3 K и 250.1 K , полученные в рамках настоящей работы, представлены на рисунках 4.1 и 4.2, соответственно.

При построении изотермических сечений фазовой диаграммы тройной системы $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ учитывали данные по растворимости в граничных бинарных системах и результаты анализа равновесно сосуществующих фаз. Так, поля **кристаллизации льда** при обеих температурах (рисунки 4.1 и 4.2) были построены по данным таблиц 3.3 и 3.4 с учётом литературных данных по кристаллизации льда в граничных бинарных подсистемах [81, 82].

В бинарной системе вода-хлорид натрия при температурах ниже 0°C / 273.15 K становится **устойчивой фазой $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$** [82], при этом область существования этого соединения в трёхкомпонентной системе $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ очень мала. Так, при 0°C / 273.15 K Adiguzel с соавт. [98] не удалось определить область составов, где эта фаза будет устойчивой, и **безводная NaCl** оказалось **равновесной твёрдой фазой** в широком концентрационном диапазоне.

Эвтектическая точка в бинарной системе расположена при $T = -21.3\text{ }^\circ\text{C}$ / 251.85 K и $w = 23.3\text{ масс.}\% \text{ NaCl}$. Это означает, что при -23°C должна существовать точка **сонасыщения $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и льда**, однако из-за отсутствия данных по растворимости $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ невозможно оценить положение этой точки экстраполяцией имеющихся данных. На рисунке 4.2 изображена гипотетическая точка сонасыщения этих двух твёрдых фаз, построенная таким образом, чтобы не нарушалось правило фаз Гиббса при экстраполяции линии кристаллизации льда.

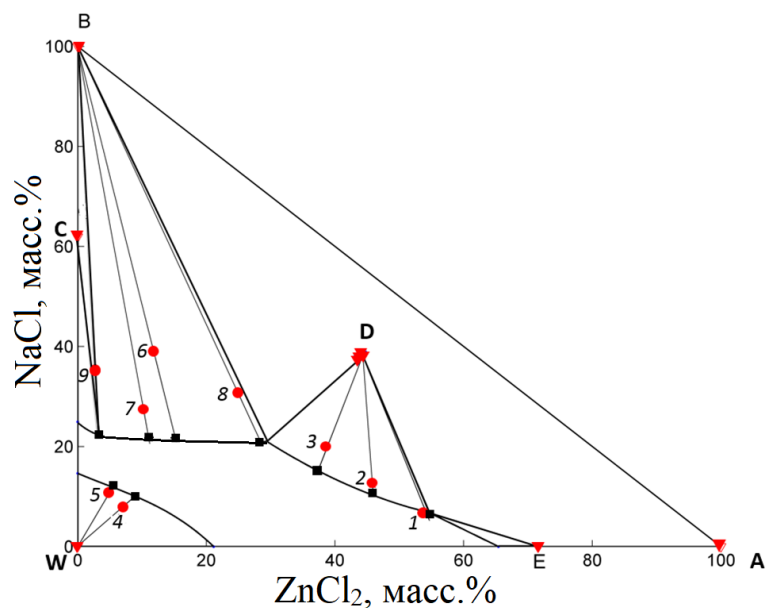


Рисунок 4.1. Изотермическое сечение фазовой диаграммы NaCl-ZnCl₂-H₂O при 262.35 К. Обозначения: состав жидкой фазы (■), исходные составы (●), влажные остатки и твердые фазы (▼). A – ZnCl₂; B – NaCl; W – вода; C – NaCl·2H₂O; D – 2NaCl·ZnCl₂·3H₂O, E – ZnCl₂·3H₂O.

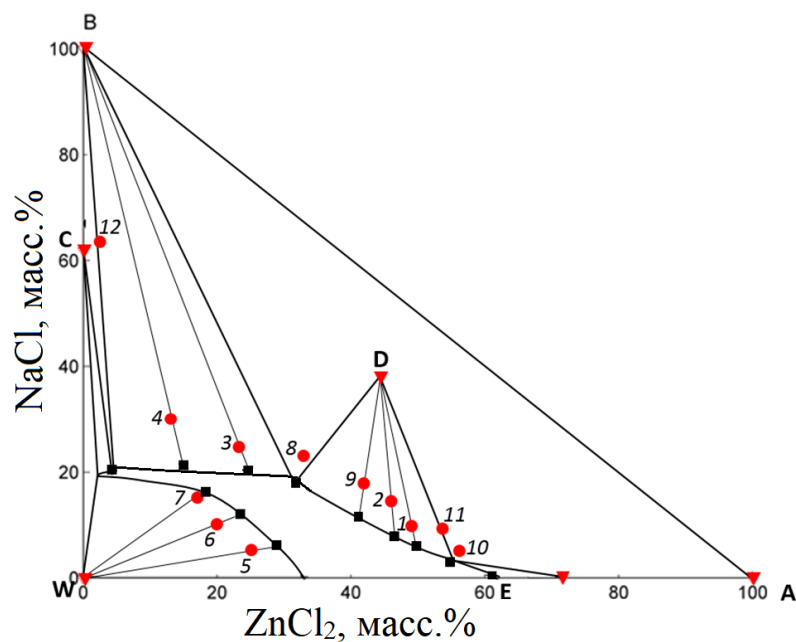


Рисунок 4.2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы NaCl-ZnCl₂-H₂O при 250.15 К. Обозначения: состав жидкой фазы (■), исходные составы (●), влажные остатки и твердые фазы (▼). A – ZnCl₂; B – NaCl; W – вода; C – NaCl·2H₂O; D – 2NaCl·ZnCl₂·3H₂O, E – ZnCl₂·3H₂O.

При понижении температуры область устойчивости дигидрата NaCl·2H₂O в трёхкомпонентной системе должна увеличиваться, однако, по всей видимости, даже при температуре ниже бинарной эвтектики (в нашем случае это -23°C / 250.15 К) данная область имеет крайне узкий концентрационный диапазон существования. В настоящей работе при двух

температурах ($-10.8^{\circ}\text{C}/262.35\text{ K}$ и $-23^{\circ}\text{C}/250.15\text{ K}$) удалось получить растворимости только безводной NaCl и оценить точку сонасыщения двух фаз – NaCl и $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунки 4.1 и 4.2). По данным [82], растворимость $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде при $-10.8^{\circ}\text{C}/262.35\text{ K}$ составляет 24.93 масс.% NaCl , однако экстраполяция границы поля безводного NaCl (рисунок 4.1) не приводит в эту точку фазовой диаграммы. Исходный состав точки 9 при -10.8°C можно отнести к коннодам как $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и NaCl , поэтому мы считаем, что этот состав близок к точке сонасыщения $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl . В точке 12 при $-23^{\circ}\text{C}/250.15\text{ K}$ равновесной твёрдой фазой является NaCl . Однако, судя по экстраполяции растворимости NaCl и льда, этот состав должен быть близок по составу к точке сонасыщения $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl , поскольку в противном случае полученный результат будет плохо согласовываться с полем кристаллизации льда и проекцией поверхности ликвидуса. Так, точка сонасыщения $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и льда должна сдвинуться от состава 23.3 масс.% NaCl , 0 масс.% ZnCl_2 при -21.3°C (А) таким образом, чтобы попасть на экстраполированную кривую растворимости льда (В), при этом конноды $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl к точке сонасыщения $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl не должны пересекать линию АВ.

Полученные нами данные о **растворимости тригидрата $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$** в воде при $-23^{\circ}\text{C}/250.15\text{ K}$ (61.83 масс.%) вполне согласуются с экстраполированными литературными данными (62.6 масс.%). При $-10.8^{\circ}\text{C}/262.35\text{ K}$ растворимость хлорида цинка составляет 65.41 масс.% [81, 82]; **поле кристаллизации $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$** было построено исходя из данных о растворимости в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{ZnCl}_2$ и координат **точек сонасыщения $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NaCl}\cdot \text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$** : при $-10.8^{\circ}\text{C}/262.35\text{ K}$ их состав соответствует 6.72 масс.% NaCl и 54.7 масс.% ZnCl_2 , а при $-23^{\circ}\text{C}/250.15\text{ K}$ – 5.58 масс.% NaCl и 48.30 масс.% ZnCl_2 .

Одним из показателей корректности полученных результатов является разумное согласие в тенденции изменения положения фазовых границ с температурой, полученных в настоящей работе и представленных в литературе. Если на одном рисунке изобразить сечения поверхности ликвидуса, полученные нами, и данные работ [97, 165, 98] (см. рисунок 4.3), то в диапазоне температур $-23^{\circ}\text{C}\div 0^{\circ}\text{C}/250.15\div 273.15\text{ K}$ видна определенная тенденция в изменении границ областей существования NaCl и $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с температурой⁸. Положение границы **поля устойчивости $2\text{NaCl}\cdot \text{ZnCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$** , полученное в настоящей работе, хорошо согласуется с измерениями, опубликованными Adiguzel с соавт. [98]. Кривизна этого поля существенно изменяется при переходе от $25\div 27^{\circ}\text{C}$ [97, 165] к 0°C [98], что можно

⁸ При 25 и 27 $^{\circ}\text{C}$ более устойчивыми будет $\text{ZnCl}_2\cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$

объяснить изменением состава фазы, находящейся в равновесии с двойным кристаллогидратом (при низких температурах устойчив $\text{ZnCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, при более высоких - $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Как видно из рисунка 4.3, растворимость NaCl слабо изменяется с температурой, в отличие от гидратов $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и льда.

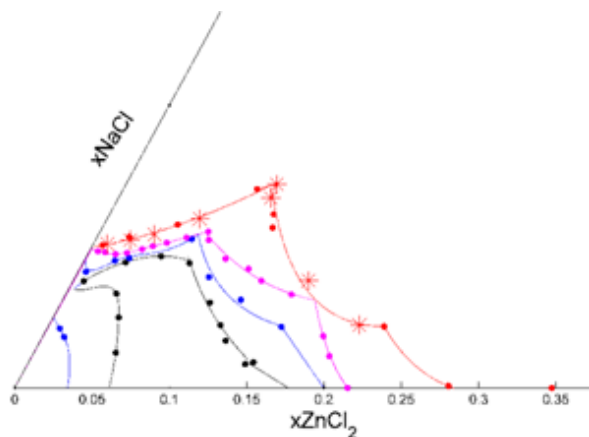


Рисунок 4.3. Сечения поверхности ликвидуса системы NaCl – ZnCl_2 – H_2O в диапазоне температур $-23^\circ\text{C} \div 30^\circ\text{C}$ / 250.15 - 303.15 К. Черные линии и точки ■ относятся к 250.15 К (наст. работа), синие – к 260.35 К ■ (наст. работа), фиолетовые ■ – к 273.15 К [98], красные ■ – к 298.15 К [97] и * – к 300.15 К [165]

Точка **сонасыщения NaCl и $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** при 250.15 К (31.63 масс.% ZnCl_2 , 17.35 масс.%) была определена непосредственно из результатов анализа состава насыщенного раствора и смеси исходного состава (точка 8 на рисунке 4.2). Точка сонасыщения NaCl и $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 260.35 К (30.6 масс.% ZnCl_2 , 21.5 масс.% NaCl) получена экстраполяцией соответствующих полей; её положение хорошо согласуется с литературными данными по положению ликвидуса и измерениями, выполненными в настоящей работе.

Твёрдая фаза $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой тригидрат, устойчивый в температурном интервале $-20 \div 27^\circ\text{C}$ / 253.15 ÷ 300.15 К. К такому выводу пришли авторы работ [97], [165] и [98]; в настоящей работе также было показано, что этот гидрат имеет формулу $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Несмотря на то, что Adiguzel с соавт. [98] считают, что с повышением температуры до 0°C / 273.15 К тригидрат становится менее устойчивым и образуется $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, это предположение кажется нам маловероятным. Судя по форме кривой ТГ (рисунок 3.5, п.3.2.1.), потерю массы образца при нагревании можно разделить на три стадии. На первой происходит испарение воды из остатков маточной жидкости, на второй – разложение $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до промежуточного гидрата $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (эти два процесса перекрываются и в сумме дают потерю массы -7.39 масс.%), на завершающей стадии происходит разложение $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ до смеси безводных солей (последняя ступень характеризуется потерей массы -13.33 масс.%). Несмотря на невозможность корректного разделения стадий дегидратации, можно утверждать, что n не может быть меньше 2-х. При этом если не делать поправку на присутствие в образце остатков маточного раствора, то $n = 3.7$. Если предположить, что $n = 3$ (тогда кристаллогидрат содержит 80.14% сухой соли), то можно оценить количество маточного раствора в образце, считая, что его состав

соответствует указанному в таблице 3.5 п. 3.2.1 для точки 1 (суммарно содержит 61.42% сухой соли), а в конце измерения остается сухой остаток с массой, равной 79.28% от начальной. Из уравнения материального баланса:

$$80.14 \cdot (1 - x) + 61.42 \cdot x = 79.28 \quad (4.1)$$

следует, что образец, исследованный методом ТГ, содержит 4.5% маточного раствора. Потеря воды из маточного раствора должна сопровождаться уменьшением массы на 1.74 масс.% от исходной величины. Разложение исходного кристаллогидрата до соединения $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должно привести к потере массы в 6.32 %, разложение $2\text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до безводной соли (смеси безводных солей) сопровождается потерей массы в 12.65 %, , что в сумме составляет 20.71 масс. %. Полученное значение согласуется с экспериментально полученной величиной 20.72 масс.%. Эти оценки можно рассматривать как косвенное доказательство разумности гипотезы о составе смешанного тригидрата.

4.1.2. Объёмные свойства растворов

Максимальные относительные отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных плотностей ненасыщенных растворов (см. таблицу 3.5. п. 4.2.2.), полученных в настоящей работе при 288.15 К, 298.15 К, 323.15 К составили 2.4, 2.7 и 3.2%, соответственно. Следует отметить, что выбранные температуры находятся внутри интервала температур, заявленного в [19] (см. табл. 2.2. п. 2.2.4.) для параметров обеих бинарных систем, концентрация NaCl не превышала, а концентрация ZnCl_2 незначительно превышала верхнюю границу (растворы 1-3) заявленных в [19] концентрационных диапазонов, для которых была проведена оригинальная параметризация.

Так как относительные стандартные отклонения состава ($u_r = 0.2\%$ по ZnCl_2 , $u_r = 0.01\%$ по NaCl) вносят максимальный вклад в экспериментальную ошибку (относительные стандартные отклонения температуры и плотности для одного и того же раствора меньше на порядок), в работе [176] рекомендуется оценивать эту величину, исходя из стандартных отклонений состава. Таким образом, доверительный интервал в пределах 95% вероятности составляет 0.6% от измеряемой величины (плотности). Однако, для большинства растворов относительное отклонение рассчитанных плотностей от экспериментальных (0.6-2%) превышает и такую экспериментальную ошибку. Предсказанная плотность раствора (1), не содержащего хлорид натрия, оказалась в пределах допустимой погрешности – при 288.15 К, 298.15 К, 323.15 К отклонения составили 0.0, 0.2 и 0.5%, соответственно.

Для этой системы в литературе представлены плотности растворов, насыщенных при 0 °С (273.15 К) [98] и 25 °С (298.15 К) [97]. В таблице 4.1 приведены экспериментальные данные из этих работ и значения плотности, оценённые по модели Лалиберте.

Таблица 4.1. Плотность насыщенных растворов в системе NaCl–ZnCl₂–H₂O при разных температурах и давлении 0.1 МПа, приведённая в литературных источниках, и рассчитанная по модели Лалиберте

№	Состав, 100w ^a		Плотность, кг/м ³		100· Δ _r (ρ) ^b	№	Состав, 100w ^a		Плотность, кг/м ³		100· Δ _r (ρ) ^b
	ZnCl ₂	NaCl	эксп	расч			ZnCl ₂	NaCl	эксп	расч	
T ^c = 273.15 K [93]											
1	0	26.25	1201	1210.2	0.8	11	32.27	19.83	1492	1537.7	3.1
2	3.39	25.00	1219	1234.8	1.3	12	38.15	16.45	1550	1586.7	2.4
3	6.21	24.26	1245	1258.3	1.1	13	43.32	14.37	1594	1644.3	3.2
4	10.22	23.08	1283	1291.5	0.7	14	46.78	12.48	1629	1678.7	3.1
5	13.72	22.49	1309	1325.6	1.3	15	52.45	10.18	1664	1750.4	5.2
6	17.52	22.14	1338	1366.9	2.2	16	60.37	5.24	1744	1834.8	5.2
7	20.06	21.95	1379	1396.1	1.2	17	60.39	5.22	1744	1834.9	5.2
8	23.14	21.65	1405	1432.1	1.9	18	62.96	3.12	1842	1856.3	0.8
9	27.06	21.34	1436	1480.9	3.1	19	66.6	0	1943	1885.2	-3.0
10	31.05	21.00	1477	1533.3	3.8	-	-	-	-	-	-
T ^d = 298.15 K [92]											
1	0	26.4	1194.5	1197.1	0.2	6	40.72	20.21	1597.6	1656.2	3.7
2	3.82	25.85	1221.5	1231.4	0.8	7	42.19	18.59	1644.3	1660.6	1.0
3	11.45	25.17	1292.9	1307.7	1.1	8	65.14	5.58	1998.5	1930.4	-3.4
4	22.91	23.87	1407.1	1433.5	1.9	9	74.55	0.15	2081.8	2071.4	-0.5
5	34.78	24.23	1608.4	1607.8	-0.03	10	80.12	0	2156	2234.6	3.6

^a w - массовая доля, ^b относительное отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных (в %); u_r – относительные отклонения

^c Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.05 \text{ K}$, $u(P) = 1000 \text{ Па}$, $u_r(\rho) = 0.0001$, $u(w\text{ZnCl}_2) = 0.0001$, $u(w\text{NaCl}) = 0.0001$

^d Стандартные отклонения значений переменных $u(T) = 0.1 \text{ K}$, $u(P) = 1000 \text{ Па}$, $u(\rho) = 0.1 \text{ кг/м}^3$, $u_r(\text{ZnCl}_2) = 0.002$, $u_r(\text{NaCl}) = 0.001$

Однако, при 0 °C/273.15 K полученные значения являются результатом экстраполяции при оригинальной параметризации [19] плотностей водных растворов ZnCl₂. Этим объясняются как повышенные абсолютные отклонения расчётных значений от экспериментальных данных (1-3% для большинства составов и максимальное отклонение в 5 %), так и систематический рост отклонений с повышением концентрации хлорида цинка в растворе.

При 25 °C/ 298.15 К для литературных данных наблюдается близкое по порядку относительное отклонение расчётных плотностей для растворов, содержащих менее 52 масс. % ZnCl_2 , и систематически изменяющееся с концентрацией хлорида цинка отклонение – для более концентрированных растворов (в этом случае оценка плотности по модели Лалиберте является результатом экстраполяции).

Для системы $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ наблюдается корреляция отклонений расчётных плотностей от экспериментально полученных с общей концентрацией хлорид-ионов (рисунок 4.4.). В модели Лалиберте при предсказании плотностей многокомпонентных растворов используются простые правила смешения, не учитывающие ассоциацию. Поэтому при смещении равновесия при комплексообразовании за счёт добавления лиганда, в целом, увеличивается расхождение предсказанных и измеренных значений. Однако, количество и состав ассоциатов зависит от концентрации лигандов и цинка, и с этим связано появление «выпадающих» точек на рисунке 4.4.

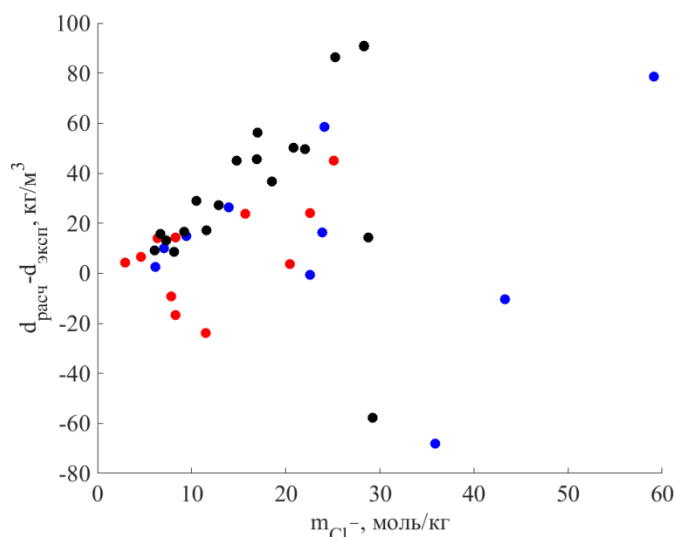


Рисунок 4.4. Зависимость отклонений расчётных плотностей от концентрации хлорид-ионов в системе $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °C/298.15 К (синим – данные из работы [97], красным - настоящая работа) и 0 °C/273.15 К (черным – данные из работы [98])

4.2. Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

4.2.1. Фазовые равновесия

В бинарных подсистемах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ эвтектическая точка жидкость – кристаллогидрат – лёд находится при температурах существенно ниже, чем температуры измерения, поэтому в трёхкомпонентной системе при температуре $-22 \div 0^\circ\text{C}/251.15 \div 273.15$ К поле кристаллизации льда не пересекает поля кристаллизации других твёрдых фаз, следовательно, нет точек сонасыщения лёд - вторая фаза.

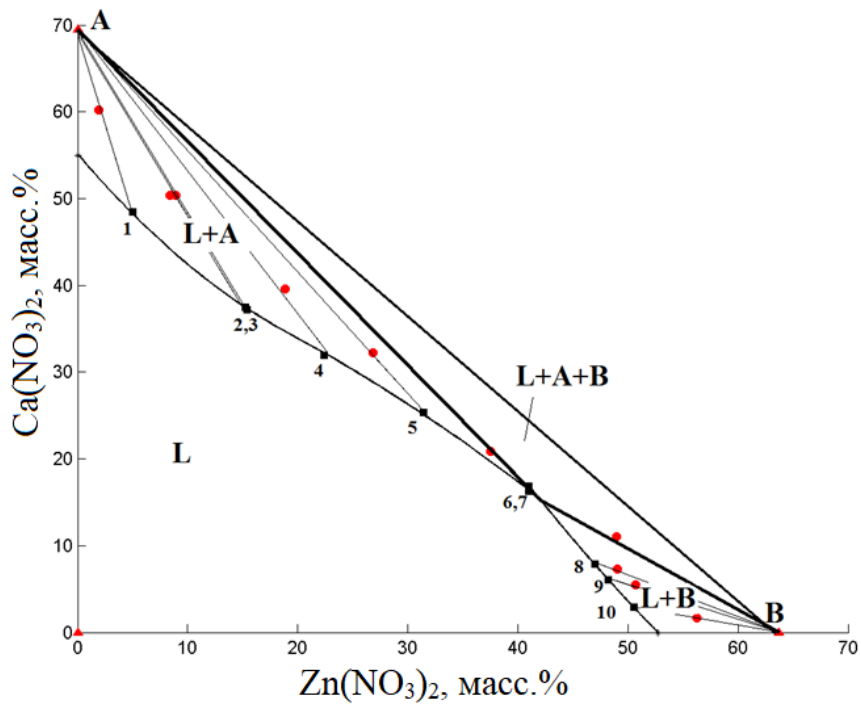


Рисунок 4.5. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O при 288.15 К. Символами обозначены ■ - состав насыщенного раствора, • - начальный состав смеси и ▼ - состав твердых фаз: А - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; В - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

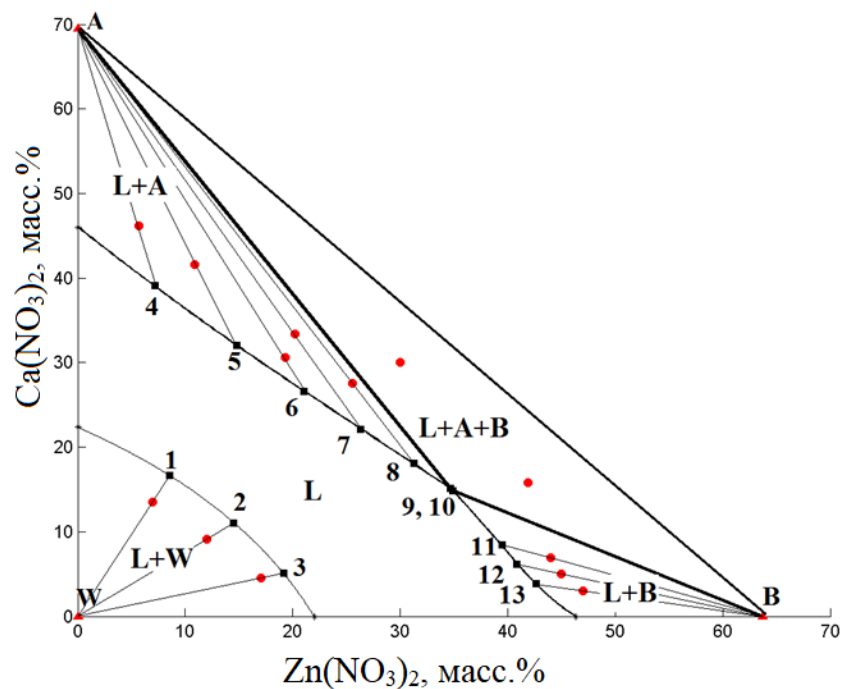


Рисунок 4.6. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O при 262.35 К. Символами обозначены ■ - состав насыщенного раствора, • - начальный состав смеси и ▼ - состав твердых фаз: А - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; В - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, W - лёд

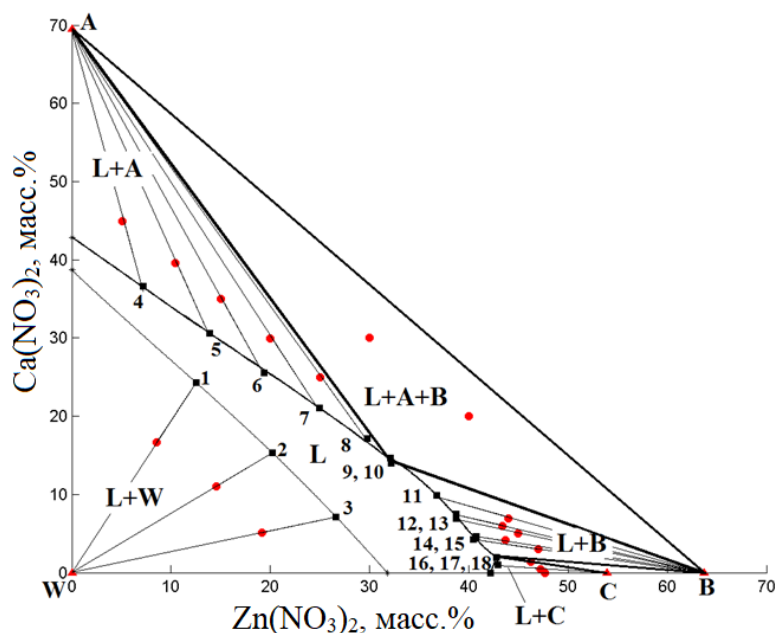


Рисунок 4.7. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 251.85 К. Символами обозначены ■ – состав насыщенного раствора, ● – начальный состав смеси и ▼ – состав твердых фаз: А – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; В – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, С – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, W – лёд.

В бинарной подсистеме $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ в температурном интервале $-26.7 \div 42.4^\circ\text{C}$ / $246.45 \div 315.55$ К **стабильна фаза $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , а при более высоких температурах становятся устойчивыми кристаллогидраты $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 2, 3$ [82], которые могут проявиться при более низких температурах в многокомпонентной системе, включающей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ как подсистему. Однако в изучаемом температурном интервале $-20 \div 15^\circ\text{C}$ / $253.15 \div 288.15$ К мы не наблюдали этого явления, и единственной устойчивой твёрдой фазой, содержащей нитрат кальция, был тетрагидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Согласно обзорным работам [82, 86], растворимость $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в воде составляет 54.94 масс.% при 15°C / 288.15 К, 47.5 масс.% при -10.8°C / 262.35 К и 44.7 масс.% при -21.3°C / 251.85 К. Поля кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в трёхкомпонентной системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ (рисунки 4.5, 4.6 и 4.7) при всех трёх температурах были построены с учётом этих граничных значений; каких-либо аномалий на фазовых кривых при этом не обнаружено.

В подсистеме $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ в температурном интервале $-17.5 \div 35.1^\circ\text{C}$ / $255.65 \div 208.25$ К **устойчивой фазой является $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** , однако при понижении температуры до -17.5°C должен образовываться кристаллогидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8$ или 9) [82, 86], стехиометрия которого в литературе определена неоднозначно. Согласно результатам, полученными методом изотермической растворимости в работах Funk [24] и Sievert

[103], в температурном диапазоне от $-29^{\circ}\text{C}/244.15\text{ K}$ до $-17.5^{\circ}\text{C}/255.65\text{ K}$ становится устойчив $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который претерпевает инконгруэнтное плавление при повышении температуры с образованием жидкости и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который устойчив вплоть до $34^{\circ}\text{C}/307.15\text{ K}$. Однако в более поздней работе [104], в которой изучалась система $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$, авторы приписали этому кристаллогидрату стехиометрию $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Поскольку разница по составу между $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ мала, метод «мокрых остатков» не даёт статистически значимого ответа на вопрос, какая стехиометрия фазы правильная. Приписывая гидрату состав с $n = 8$, авторы работы [104] ссылаются на данные Martre и Pouillen [30], которые изучали бинарную систему $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ методом ДТА и пришли к выводу, что низкотемпературный кристаллогидрат имеет стехиометрию $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и плавится при $-13^{\circ}\text{C} / 260.15\text{ K}$. Авторам [30] не удалось обнаружить $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который должен образовываться при температурах ниже -17.5°C согласно данным [24], [103]. По-видимому, во всех этих работах речь идёт об одной и той же фазе, для которой разные авторы приводят разную стехиометрию и параметры плавления. Как отмечалось ранее, данные, полученные в статических условиях методом изотермической растворимости, представляются более надёжными, чем результаты обработки кривых ДТА. При использовании динамического метода измерений больше потенциальных источников ошибок (переохлаждение, большой разброс данных по температуре и т.п.). Авторы могли допустить ошибку при интерпретации пиков на ДТА-кривых; более высокая температура плавления могла получиться, если авторы неправильно отнесли эффект от ликвидуса, возникающий после эффекта от перитектики, к конгруэнтному плавлению. Поэтому мы считаем, что стехиометрия этой фазы соответствует формуле $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, что согласуется с мнением авторов [82, 86]

Растворимость $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $15/288.15\text{ K}$ и $25^{\circ}\text{C}/298.15\text{ K}$ в настоящей работе не определяли; для построения диаграмм на рисунках 4.5 и 4.6 использовали литературные значения [82] – 46.0 масс.% и 52.7 масс.%, соответственно. Как видно из рисунков 4.5 и 4.6, **поле кристаллизации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** при 15 и 25°C хорошо согласуется с литературными данными по граничной бинарной системе.

Исходя из результата обработки данных (см. таблицу 3.8.) методом мокрых остатков и по причинам, описанным в п.2.3.2.2, в настоящей работе предполагается стехиометрия **$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$** для кристаллогидрата, который выпадает только при $-21.3^{\circ}\text{C} / 251.85\text{ K}$ и низких концентрациях нитрата кальция. На основе результатов, представленных в таблице 3.8, мы оцениваем приблизительный состав точки сонасыщения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ как 41.8 ± 1 масс.% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 3.3 ± 1 масс.% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Смена $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при повышении концентрации третьего компонента также наблюдалась

и в системе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $-20^\circ\text{C}/253.15\text{ K}$ и $-25^\circ\text{C}/248.15\text{ K}$ [104], т.е. температурах, при которых первый кристаллогидрат является равновесным в бинарных системах. Растворимость $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученная в настоящей работе (42.2 масс.%), согласуется, в пределах погрешности, с литературным значением 41.6 масс. % [82].

Как и предполагалось, в изучаемом температурном интервале $-22\div 15^\circ\text{C}$ / $251.15\div 288.15\text{ K}$ отсутствуют твердые растворы и двойные соли, а $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является единственным устойчивым кристаллогидратом нитрата кальция, поэтому в системе нитрат цинка – нитрат кальция – вода при этих условиях должны существовать точки сонасыщения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Согласно фазовой диаграмме бинарной системы вода – нитрат цинка, при -21.3°C / 251.85 K гидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ может сосуществовать с $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в сонасыщении с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в изучаемом температурном интервале будет находиться $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти точки были найдены непосредственно из экспериментальных данных: при 15°C / 288.15 K концентрация насыщенного по обеим фазам раствора составила 41.0 масс.% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 16.9 масс.% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (точки 6,7 на рисунке 4.5), при $-10.8^\circ\text{C}/262.35\text{ K}$ – 34.76 масс.% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 15.03 масс.% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (точки 9,10 на рисунке 4.6), а при $-21.3^\circ\text{C}/249.85\text{ K}$ – 32.12 масс.% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 14.33 масс.% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (точки 9,10 на рисунке 4.7).

4.2.2. Объёмные свойства растворов

Параметры модели Лалиберте для нитрата кальция рекомендованы для температур выше 298.15 K , поэтому плотности в трёхкомпонентной системе были определены только при 298.15 K и 323.15 K (см. таблицу 3.9 п. 3.3.2). Максимальные относительные отклонение рассчитанных по модели Лалиберте значений от экспериментальных плотностей ненасыщенных растворов, полученных в настоящей работе при 298.15 K и 323.15 K , составили 1.6 и 3.1%, соответственно. Для большинства растворов относительное отклонение рассчитанных плотностей от экспериментальных составляет около 1-2%, что несколько выше экспериментальной ошибки (1.2% от плотности при 95% вероятности; как проводится оценка этой величины, показано в 4.1.2).

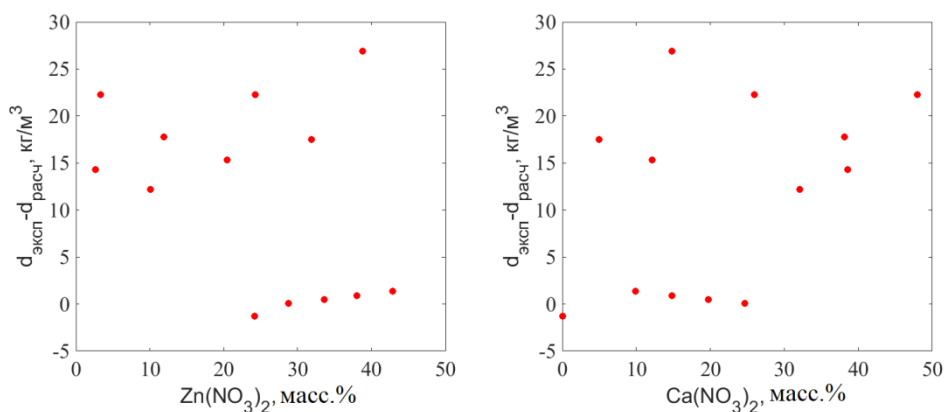


Рисунок 4.8. Отклонения расчётных плотностей от экспериментальных как функция концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 25 °С в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ (данные наст. работы)

Для растворов этой системы не наблюдается выраженной корреляции отклонений расчётных значений плотностей от экспериментальных в зависимости от концентрации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (рисунок 4.8).

4.2.3. Активность воды

Составы изученных растворов после дегазации изображены красными символами на рисунке 4.9; черные символы соответствуют границам области существования растворов при 15 °С. Видно, что только составы 1–4 и 6 попадают в область гомогенности жидкой фазы во всём температурном диапазоне измерений, в то время как раствор состава 5 сохраняет свое состояние только при температурах выше 15 °С.

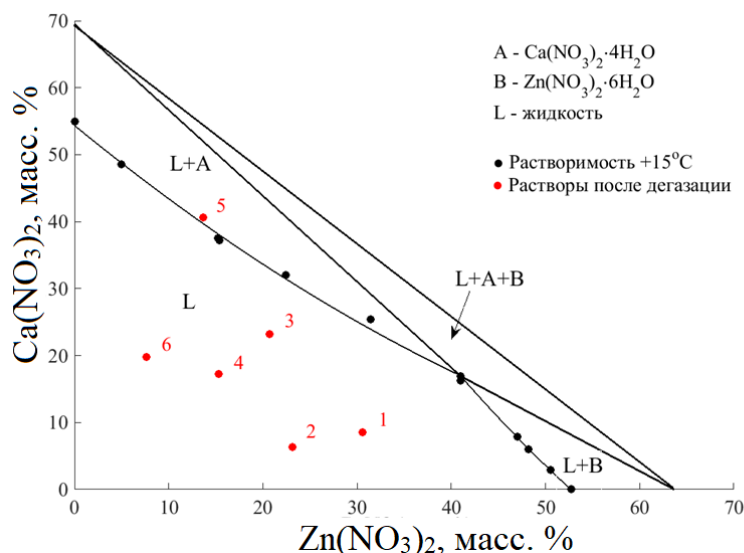


Рисунок 4.9. Составы, выбранные для измерения давления пара (красные символы) и растворимости $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 15 °С/288.15 К; черные символы и линии соответствуют границам областей гомогенности

В ходе опытов по измерению давления насыщенного пара раствора состава №5 не наблюдалось выпадение осадка; однако, принимая во внимание, что состав близок к пред-

полагаемой растворимости $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $15^\circ\text{C}/288.15\text{ K}$, результаты измерений следует относить к насыщенному или пересыщенному раствору. С учетом этого, мы рекомендуем использовать эту величину с меньшим статистическим весом при последующем термодинамическом моделировании.

При $25^\circ\text{C}/298.15\text{ K}$ была проведена проверка выполнения «правил смешения по Здановскому». Активности бинарных растворов, изопиестических трёхкомпонентным растворам №1-6, были получены интерполяцией данных по активности воды из работы [154] – для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и из работы [71] – для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. В качестве меры отклонения использовали длины отрезков (dist , моль/кг), опущенных из точки заданного состава ($m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2^{\text{эксп}})$, $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{\text{эксп}})$) до прямой, проведённой через точки, соответствующие бинарным растворам с концентрацией солей $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{\text{лит}})$ и $m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2^{\text{лит}})$, изопиестические трёхкомпонентным растворам:

$$\text{dist} = \frac{a \cdot m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^{\text{эксп}} + b \cdot m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}^{\text{эксп}} + c}{a^2 + b^2} \quad (4.2)$$

и отклонения по концентрации каждой из солей на ближайшей точке на прямой ($m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2^{\text{расч}})$, $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{\text{расч}})$):

$$m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^{\text{расч}} = \frac{b \cdot (b \cdot m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^{\text{эксп}} - a \cdot m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}^{\text{эксп}}) - a \cdot c}{a^2 + b^2}, \quad (4.3)$$

$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}^{\text{расч}} = \frac{a \cdot (-b \cdot m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^{\text{эксп}} + a \cdot m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}^{\text{эксп}}) - b \cdot c}{a^2 + b^2}. \quad (4.4)$$

В формулах (4.2)-(4.4) использованы следующие обозначения: $a = -m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{\text{лит}})/m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2^{\text{лит}})$, $b = -1$, $c = m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{\text{лит}})$. Расстояние до прямой не коррелирует ни с концентрацией нитрата цинка, ни с концентрацией нитрата кальция (рисунок 4.10, сверху), а величина отклонения расчётных концентраций от экспериментальных не превышает 3 % для большинства растворов (кроме состава №5, который, как видно из рис. 4.9, является пересыщенным при $15^\circ\text{C}/288.15\text{ K}$ и может быть насыщенным при $25^\circ\text{C}/298.15\text{ K}$, из-за чего возникает неоднозначность отнесения измеренного давления пара к равновесному состоянию) (рисунок 4.10, внизу).

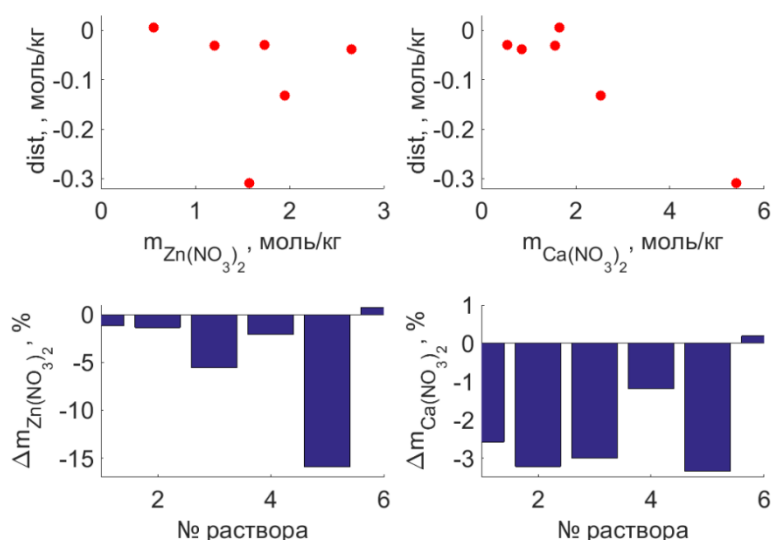


Рисунок 4.10 Вверху: расстояние до прямой ($dist$), построенной по концентрациям бинарных растворов, изоэстического данному трёхкомпонентному раствору, в зависимости от концентрации солей: $Zn(NO_3)_2$ (слева) и $Ca(NO_3)_2$ (справа). Внизу: относительные отклонения по концентрации каждой из солей на ближайшей точке на прямой от экспериментального состава

Как показали результаты измерения давления пара (рисунок 4.11) для 6-и растворов системы $H_2O-Ca(NO_3)_2-Zn(NO_3)_2$, в выбранном температурном интервале активность воды очень слабо зависит от температуры; для большинства смесей (составы №2-4 и 6) изменение активности с температурой не превышает экспериментальной погрешности определения величины a . В случае раствора №5 нельзя однозначно утверждать, что активность воды падает при понижении температуры до 15 °C/288.15 K, поскольку, как обсуждалось выше, отнесение этого состава к ненасыщенным растворам при этой температуре неоднозначно. Для растворов №1 и №5 уменьшение активности воды с температурой немного превышает экспериментальную погрешность.

С учетом изложенного выше, при дальнейшем термодинамическом моделировании жидкой фазы рекомендуется пренебречь изменением активности воды с температурой в выбранном температурном интервале для всего концентрационного диапазона.

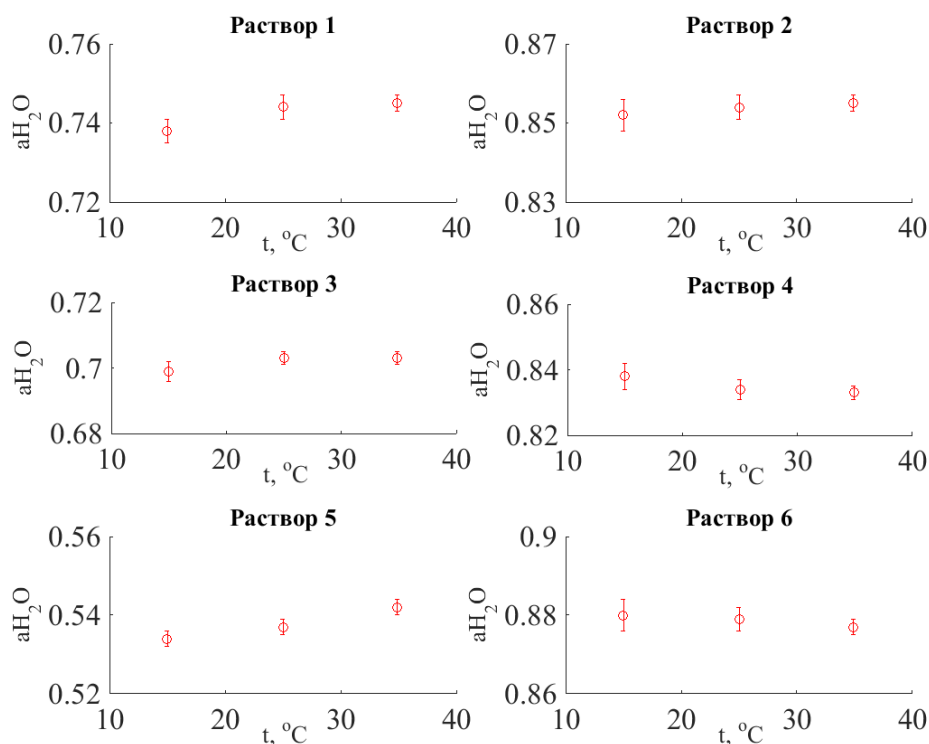


Рисунок 4.11. Активность воды в зависимости от температуры для растворов №1-6 (слева направо, сверху вниз)

4.2.4. Кислотность растворов

Чтобы оценить изменение кислотности растворов при замещении нитрата цинка на нитрат кальция, было проведено измерение pH нескольких растворов (таблица 4.2) с помощью стеклянного электрода ЭСК -10604/7(ООО "Измерительная техника"). В качестве электрода сравнения использовали ЭСр-10101/3,0 (ООО "Измерительная техника") – хлор-серебряный электрод Ag-AgCl с 3 М раствором KCl. Температуру в системе при измерении pH регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления ($R=100 \text{ } \Omega$) ТСПВ-1 137 производства ООО «Изтех», подключенного через прецизионный термометрический мост постоянного тока МИТ 8. Приборная погрешность термометра сопротивления составляет $\pm 0.05 \text{ } ^\circ\text{C}$. Для определения pH использовалось калибровочное соотношение:

$$\text{pH} = A \cdot E + B, \quad (4.5)$$

где E – определяемая в ходе эксперимента ЭДС (в мВ), а коэффициенты A , B получены при измерениях ЭДС растворов-стандартов (таблица 4.2). Стандартное отклонение температуры за время измерения составляло $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$, стандартное отклонение ЭДС – 0.1 мВ , а относительное стандартное отклонение pH – 0.005 .

Таблица 4.2. pH стандартов и ненасыщенных растворов в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 298.15 К

№			ЭДС ^а , мВ	pH ^б
1	Стандарт, КН ₂ РO ₄		-12.02	6.86
2	Стандарт, КНC ₈ H ₄ O ₄		156.78	4.01
3	Стандарт, КНC ₄ H ₄ O ₆		184.99	3.56
4	Стандарт, КН ₃ (C ₂ O ₄) ₂ *2H ₂ O		288.00	1.65
Состав, 100w*			ЭДС ^а , мВ	pH ^б
	Zn(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂		
1	42.85	4.98	279.64	1.85
2	38.06	9.90	275.18	1.93
3	33.64	14.78	267.63	2.06
4	28.79	19.70	259.46	2.20
5	24.16	24.69	259.03	2.21

^a, $u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.004$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, $u(\text{ЭДС}) = 0.1 \text{ mV}$, ^b $u_r(\text{pH}) = 0.005$

^{*} w, массовая доля

Как видно из полученных результатов, при сохранении одинаковой, в пределах погрешности, массовой доли солей, pH раствора растёт при замещении цинка на кальций.

4.3. Система $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$

4.3.1. Индивидуальные соединения

Элементарная ячейка кристаллогидрата $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, построенная по результатам PCA, приведенным в п.3.4.1, представлена на рисунке 4.12. Соединение $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ изоструктурно магниевому аналогу $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, образующемуся в системе $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при пониженных температурах [14]. Структура построена из комплексных катионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, анионов CH_3SO_3^- и кристаллизационных молекул H_2O (рисунок 4.12). Разветвленная система водородных связей объединяет структурные единицы в 3D-каркас.

При дегидратации и образовании тетрагидрата $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ исходный гидрат теряет все кристаллизационные молекулы воды и часть координированных, при этом атомы кислорода аниона входят в координационную сферу цинка (Florke, цит. по [124]). Строение гидратов $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ пока неизвестно, однако исходя из октаэдрического строения комплексов Mg, изоструктурных соединениям Zn, и соотношения Mg:O в этих структурах (1:8 и 1:6), можно утверждать, что $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ имеют полимерное 2D и 3D строение. Их структурными аналогами должны быть соединения $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NAVTEM) (Kratzert, цит. по [124]) и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (CAMSUL) [179].

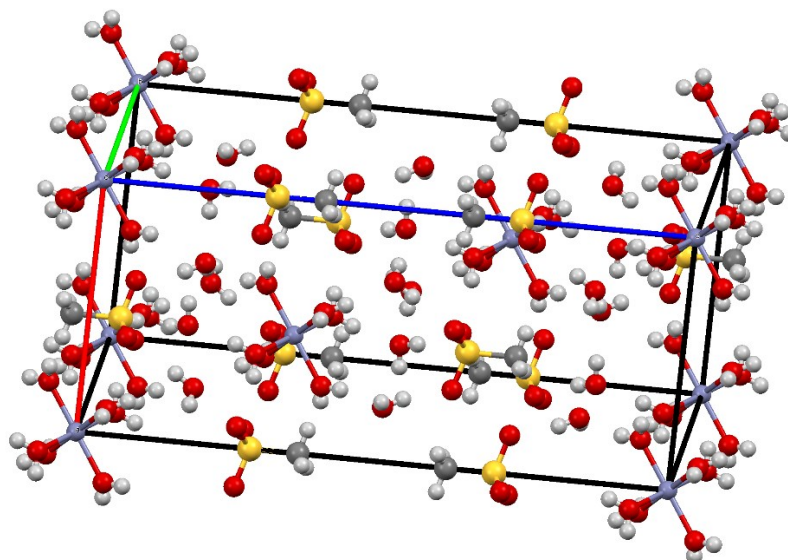


Рисунок 4.12. Элементарная ячейка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Атомы отмечены: Zn – фиолетовым, O – красным, S – жёлтым, C – тёмно-серым, H – светло-серым

Чистота полученного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ по результатам РФЛА составила 99.95% (этим методом можно учесть только элементный состав), а по результатам ДСК измерений (тест на содержащие примеси по кривой плавления) – 99.92 мол. %.

Поведение $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при нагреве и, как следствие, получение параметров плавления безводной соли чувствительны к скорости нагрева образца. Предыдущие исследования этого соединения при нагреве проводились при средних скоростях сканирования (5-10 К/мин) [125, 126, 127]. Все авторы сошлись во мнении, что и в инертной, и в окислительной атмосфере последовательно происходят следующие процессы: а) дегидратация $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, в) плавление, г) разложение безводной соли (в зависимости от типа атмосферы – до разных конечных продуктов).

Первые два процесса Ramirez с соавт. [126] пытался связывать только с дегидратацией, хотя на рисунке у обоих пиков заметны плечи. В настоящей работе рассматривались кривые, снятые для этого соединения при $\text{HR} = 2, 10$ и 20 К/мин в ячейках с проколотой крышкой и со сплошной крышкой, а затем – на ДСК высокого давления при внешней атмосфере 100 бар.

Так, если в ячейке оставалось отверстие, то при увеличении скорости до 20 К/мин, можно было наблюдать суперпозицию 4-х пиков. При уменьшении скорости нагрева до 2 К/мин плечи 2-х пиков, которые наблюдались при 10 К/мин (в настоящей работе и в работе [126]), становились существенно меньше, а отклонение сигнала ДСК от базовой линии начиналось достаточно рано, но максимальный тепловой эффект наблюдался значительно

позже. Подобный характер проявления эффектов и изменение количества пиков при изменении скорости свидетельствует о суперпозиции процессов дегидратации кристаллогидратов и их плавления, которое становится заметным только при снижении степени дегидратации кристаллов (чего удаётся достичь лишь при высоких скоростях нагрева). В таком случае система наравновесна, ее состав изменяется (за счет перехода воды в паровую фазу) и невозможно корректно интерпретировать наблюдаемые эффекты.

Подавить дегидратацию $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за счёт повышения внешнего давления (при использовании завальцованных тиглей без отверстия в крышке или при наложении давления 100 бар в ДСК высокого давления) нам не удалось. По полученным кривым нельзя однозначно сказать, плавится ли $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ конгруэнтно или инконгруэнтно.

Charbonnier [125] связывал эффекты, наблюдаемые при $260 \div 300^\circ\text{C} / 533.15 \div 573.15 \text{ K}$ с одновременным плавлением и разложением безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, в то время как Ramirez с соавт. [126] соотносил последний с плавлением, при этом вопрос о природе первого пика оставался открытым. В настоящей работе удалось воспроизвести подобный вид кривой ДСК при скорости нагрева 10 K/мин (рисунок 3.6а п. 3.4.1). При снижении скорости нагрева, выдерживании изотермы при $260^\circ\text{C} / 533.15 \text{ K}$ либо при повторном нагреве наблюдался только один пик с воспроизводимыми параметрами (началом и площадью, например, рисунок 3.6б п. 3.4.1).

При сокращении времени измерения за счёт увеличения скорости нагрева до 20 K/мин (до 200°C или во время всей температурной программы) можно было наблюдать последовательность накладывающихся эндо- и экзоэффекта, после которых регистрировался второй эндоэффект. Возникновение такой последовательности эффектов при 10 K/мин , по всей видимости, связано с неполным удалением воды из образца и плавлением смеси безводной соли и неразложившегося кристаллогидрата (вероятно, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) либо гетерогенной смеси из расплава системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и безводной соли. При снижении времени съёмки (т.е. повышении скорости нагрева до 20 K/мин) можно наблюдать неравновесную кристаллизацию безводной соли из расплава с последующим плавлением. Отсутствие заметной потери массы на кривой ТГ в этом температурном диапазоне может быть связано с малым количеством оставшейся воды и проблематичностью ее удаления (с ростом концентрации соли заметно падает равновесное давление насыщенных паров). Также в настоящей работе неполное удаление воды из тигля ДСК при высоких скоростях нагрева может быть связано с меньшей площадью испарения по сравнению с открытым тиглем в опытах по ТГ.

При съёмке кривой ДСК предварительно высушенного в печи $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ наблюдались слабые эндоэффекты при $45\text{-}100^\circ\text{C} / 318.15 \div 373.15 \text{ K}$ и при $100\text{-}200^\circ\text{C} /$

373.15÷573.15 К, а также небольшая потеря массы (1-5 %), что, по всей видимости, связано с сорбцией воды и образованием примесных количеств ди- и тетрагидрата метансульфоната цинка при взвешивании. Параметры пика воспроизводили значения, полученные при предыдущем варианте пробоподготовки, поэтому его можно соотнести с процессом плавления $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ без разложения. Воспроизводимая оценка чистоты конгруэнтно плавящегося вещества по пику его плавления при низких скоростях нагрева (0.5 К/мин) составила 99.95 мол. %, что косвенно свидетельствует о правильной интерпретации полученных термоаналитических данных.

4.3.2. Фазовые равновесия

Для сравнения результатов настоящей работы (п. 4.4.2, в массовых долях) с растворимостью $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, которую приводит Gernon с соавт. [46] в шкале молярности (2.16 моль/л при $t = 22^\circ\text{C}$) было использовано следующее выражение для пересчета массовых долей в шкалу моль/л, для получения которого проводили аппроксимацию данных по плотностям (п. 4.4.3):

$$w = (-2.505 - 0.0032 \cdot t) \cdot c^2 + (24.138 + 0.012 \cdot t) \cdot c + (0.3331 - 0.012 \cdot t). \quad (4.6).$$

Полученное значение составляет 41.0 масс. %, в то время как величина, интерполированная по результатам настоящей работы (таблица 3.14 раздела 3.4.2) при этой температуре составляет 46.0 масс. %. Gernon et al. [46] для своих данных приводит относительное стандартное отклонение по концентрации 5 %, так как концентрация металлов определялась методом ИСП-ОЭС. Для пересчёта концентрации проводили взвешивание пробы в мерной колбе известного объёма. Однако, точность поддержания температуры в термостате составляла $\pm 1^\circ\text{C}$, что объясняет более высокие расхождения в растворимостях в настоящей работе и статье [46]: при температурах ниже 25°C / 298.15 К растворимость метансульфоната цинка сильно зависит от температуры (таблица 3.14 раздела 3.4.2).

На рисунке 4.13 приведена иллюстрация способа определения координат эвтектики и состава неизвестного кристаллогидрата, находящихся в равновесии со льдом и раствором в эвтектической точке системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. Для этого был использован «энтальпийный метод», принцип которого описан в п. 3.1.3. Зависимость площади пика до максимума ($S_{1/2}$, Дж/г) от массовой доли безводного метансульфоната цинка (w) для составов, в которых вода находится в избытке относительно эвтектического состава, можно описать уравнением:

$$S_{1/2} = 6.66 \cdot w + 8.3, \quad (4.7)$$

для составов, в которых в избытке находится $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

$$S_{1/2} = -6.20 \cdot w + 306.6. \quad (4.8)$$

Эвтектический состав, найденный по пересечению этих линий, составил (23.2 ± 2) масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Ветвь (4.8) пересекает ось абсцисс при 49.5 масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, откуда следует, что в системе существует кристаллогидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = (14 \pm 2)$. С учетом изложенного ранее, можно сделать вывод, что оценка состава гидрата с помощью «энтальпийного метода» приводит к несколько завышенному значению n .

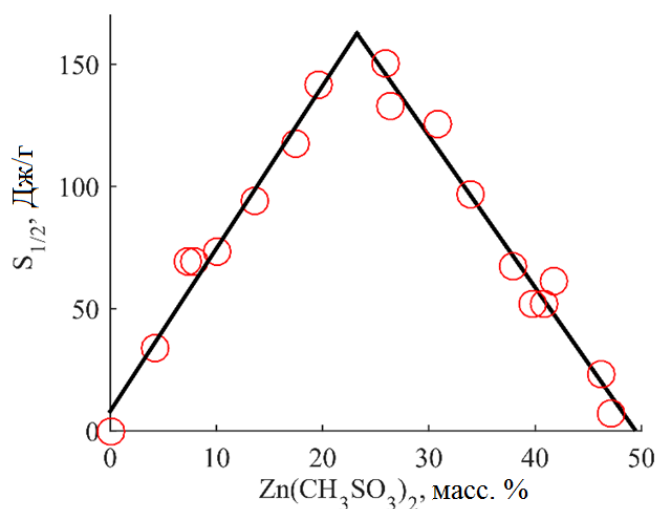


Рисунок 4.13. Определение координаты эвтектики и состава неизвестного кристаллогидрата в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ «энтальпийным методом»

На рисунке 4.14 представлен предполагаемый фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при давлении 0.1 МПа, построенный по данным таблицы 3.14 раздела 3.4.2 и приведённой выше оценки состава эвтектической точки. Из-за близости другой эвтектической точки, в которой находятся в равновесии $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и жидкость, к составу кристаллогидрата $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, оказалось невозможным оценить состав эвтектики, удалось определить только температуру $(295.9 \pm 0.2 \text{ K})$.

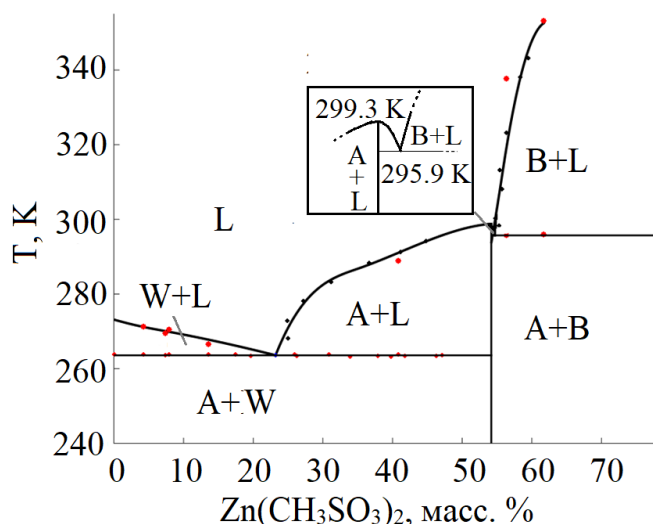


Рисунок 4.14 Предполагаемый фрагмент фазовой диаграммы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при давлении 0.1 МПа. Обозначения: L – жидкость, A – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, B – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, W – лёд, ● – экспериментальные точки, полученные методом ДСК (наст. работа), • – экспериментальные точки, полученные методом изотермической растворимости (наст. работа)

4.3.3. Объёмные свойства

Плотность растворов в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ удалось адекватно описать с помощью 3-х параметров вместо 5-и, предлагаемых в рамках модели Лалиберте (см. раздел 3.4.3., таблицу 3.16). Рассчитанные значения для обоих наборов данных (использованных и не использованных при оптимизации, см. таблицу 3.15 раздела 3.4.3) попали в доверительные интервалы экспериментальных значений, при этом все полученные параметры оказались статистически значимыми.

4.3.4. Активности воды

Данные по зависимости активности H_2O при $25^\circ\text{C}/298.15\text{ K}$ от состава бинарной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ($m^{1/2}$) представлены на рисунке 4.15 в сравнении с системами $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [71] и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [62].

Как видно из рисунка 4.15, активности растворителя в системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ близки по значению при одинаковых моляльностях. Известно, что в растворах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ преобладает образование $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и NO_3^- , в отличие от ZnCl_2 , в растворах которого некоторая часть анионов связывается в $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и другие хлоридные комплексы. Исходя из строения $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующегося при температуре ниже комнатной, и большинства кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, также содержащих $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, можно предположить, что в растворах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ также преобладает образование $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и несвязанных в комплекс анионов – CH_3SO_3^- . Подобное поведение активности в зависимости от $m^{1/2}$ также свидетельствует в пользу этой гипотезы.

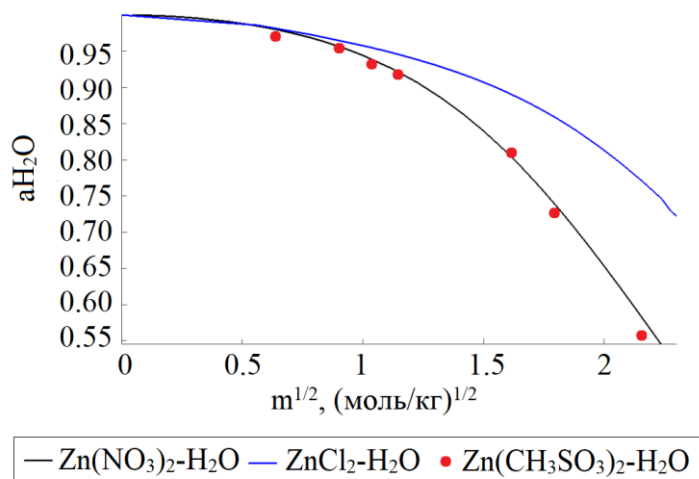


Рисунок 4.15 Зависимость активности воды от $m^{1/2}$ в бинарных системах $\text{ZnA}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ (наст. работа), Cl^- [80], NO_3^- [71]) при $25^\circ\text{C} / 298.15 \text{ K}$

4.4. Система $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

4.4.1. Фазовые равновесия

Исследование области высоких концентраций ZnCl_2 при комнатной температуре затруднено тем, что плотность насыщенных растворов близка к плотности твёрдой фазы, из-за чего твёрдое вещество образовывало взвесь или всплывало (таблица 4.3, составы 1-2). По этой причине отделение твёрдой фазы от раствора было затруднительно; полученные составы мокрых остатков в пределах погрешности совпадали с составами насыщенных растворов. В такой ситуации проведение лучей Шрейнемакера не позволяет получать статистически значимые оценки. Основываясь на литературных данных по системе $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, можно предположить, что равновесной твёрдой фазой при $25^\circ\text{C} / 298.15 \text{ K}$ в этом концентрационном диапазоне будет $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.16, построен по значениям, приведённым в таблице 3.18 п. 3.5.1). Полученные концентрации жидкой фазы использовали для построения поля кристаллизации этого соединения. Кривизна получившейся поверхности хорошо согласуется с растворимостью этой фазы в бинарной системе.

Таблица 4.3. Плотности фаз при $25^\circ\text{C} / 298.15 \text{ K}$

Твёрдая фаза	ρ , кг/м ³	Источник	Раствор, масс.%*		ρ , кг/м ³	Источник
				$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ZnCl_2		
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1501	наст. раб.	1	5.00	70.00	Наст. работа, оценка по модели Ла- либерте
$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1970	[88, 89]	2	10.00	65.00	
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1910	[123]	3	13.00	42.50	

*приведены округлённые значения составов насыщенных растворов, насыщенных при 25°C (1,2) и сонасыщенного по $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при -10.8°C (3)

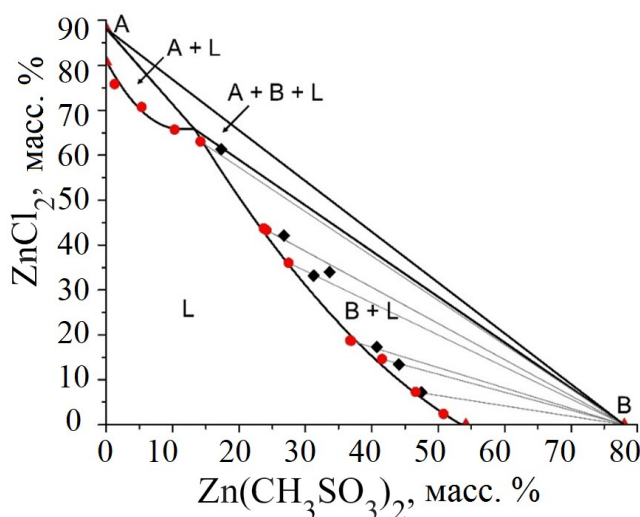


Рисунок 4.16. Изотермическое сечение системы $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C} / 298.15\text{ K}$. Обозначения: $\blacktriangle$ – данные в бинарных системах, $\bullet$ – насыщенные растворы, $\blacklozenge$ – мокрые остатки; L – жидкость, A – $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ B – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

По этой же причине точка сонасыщения $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ была получена экстраполяцией соответствующих полей; ее приблизительные координаты - 66 масс.% ZnCl_2 , 13 масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Хотя при этой температуре становится устойчивым конгруэнтно плавящийся при $26^\circ\text{C} / 299.15\text{ K}$ гидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (см. п. 3.4.1, 4.3.1), из-за близости выбранной температуры к температуре плавления соединения и понижения температуры плавления смеси при добавлении третьего компонента поле кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ оказывается вырожденным. Граница поля кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуется с растворимостью $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ при $25^\circ\text{C} / 298.15\text{ K}$, представленной в п.3.4.2 и обсуждавшейся в п.4.3.2 настоящей работы.

При понижении температуры поле кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ увеличивается. Проведенный нами дополнительный эксперимент по растворимости при $15^\circ\text{C} / 288.15\text{ K}$ для выбора составов, исследованных методом давления пара (см. п. 4.4.3), показал, что до ~25 масс.% ZnCl_2 устойчивым является именно это соединение. Однако, при повышении концентрации хлорида цинка становится устойчивым тетрагидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При дальнейшем понижении температуры до $-10.8^\circ\text{C} / 262.35\text{ K}$ устойчивыми становятся лёд, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.17, диаграмма построена с использованием данных табл. 3.18 п. 3.5.1). Поле кристаллизации $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (как и $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C} / 298.15\text{ K}$) достаточно узкое по сравнению с полями кристаллизации кристаллогидратов метансульфоната цинка. Экстраполированная точка сонасыщения $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приходится на 15 масс.%

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и 59 масс.% ZnCl_2 , хотя соответствующая температура является субсолидусной для системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$; в бинарной системе в равновесии находятся лёд и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

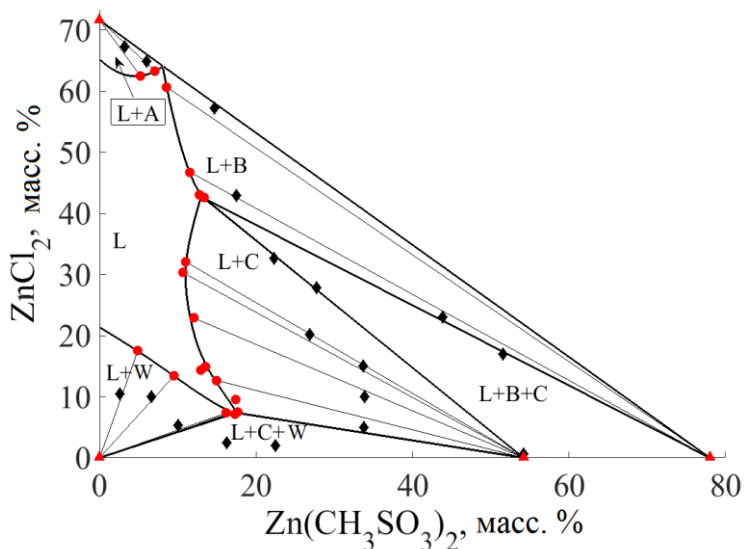


Рисунок 4.17 Изотермическое сечение системы $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при -10.8°C / 262.35 K, Обозначения: $\blacktriangle$ – данные в бинарных системах, $\bullet$ – насыщенные растворы, $\blacklozenge$ – мокрые остатки; L – жидкость, A – $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, B – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и W – лёд

Поле кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в трёхкомпонентной системе сокращается при снижении температуры с 25°C / 298.15 K до -10.8°C / 262.35 K, и точка сонасыщения $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при этом сдвигается в сторону всё более концентрированных по хлориду цинка (и суммарному содержанию солей) составов, достигая значения 13.5 масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и 42.5 масс.% ZnCl_2 при -10.8°C / 262.35 K. В какой-то момент за счет снижения температуры и сдвига состава раствора в область более высоких концентраций, плотность раствора достигает величины, промежуточной между расчётными кристаллографическими плотностями обеих твёрдых фаз (см. таблицу 4.3). Из-за этого возникает пространственное разделение твёрдых фаз: менее плотная, чем раствор, фаза $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ всплывает, а тяжелая – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – оказывается на дне сосуда (в таблице 3.19 для этой точки отмечены влажные остатки обоих осадков). Это явление наблюдалось нами при -10.8°C / 262.35 K.

Поле кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого сильно снижается с температурой как в бинарной (см. п. 3.4.2 и 4.3.2), так и в тройной системе (см. рисунки 4.16, 4.17 и п. 4.4.3), при -10.8°C / 262.35 K пересекает поле кристаллизации льда в точке сонасыщения с 17.3 масс. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и 7.18 масс.% ZnCl_2 . Это значение хорошо согласуется с координатой эвтектики граничной бинарной системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$: (23.2 ± 2.1) масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ при -9.6°C / 263.55 K (см. п.4.3.2).

4.4.2. Объёмные свойства

Максимальные относительные отклонения экспериментальных и рассчитанных по модели Лалиберте значений плотностей ненасыщенных растворов (см. таблицу 3.20 п.

3.5.2), полученных в настоящей работе при 298.15 К и 323.15 К, составили 2.6 и 1.5%, соответственно. Как и в случае предыдущих трёхкомпонентных систем, для большинства растворов относительное отклонение рассчитанных плотностей от экспериментальных несколько выше экспериментальной погрешности и составляет около 1-2%.

Увеличение общей концентрации цинка за счёт добавления двух солей влияет на образование различных комплексных форм цинка – $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{ZnCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-2}$. Как отмечалось ранее, в растворах метансульфоната преобладает первая форма, в хлоридных системах – вторая, поэтому предсказанные значения плотностей оказываются завышенными по сравнению с измеренными. Как видно из рисунка 4.18, эта разница увеличивается с ростом общей концентрации цинка в растворе.

На рисунке 4.19 приведены линии равной плотности, оценённые по модели Лалиберте с параметрами для ZnCl_2 из таблицы 2.2 (п. 2.2.4) и таблицы 3.16 (п. 3.4.3) для $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, совмещённые с изотермическим сечением при $-10.8^\circ\text{C}/262.35\text{ К}$ (получено по данным таблицы 3.18 п. 3.5.1). Согласно этому рисунку, хлорид можно заменить на биodeградируемый метансульфонат до 10-20 масс. % от общего содержания обеих солей цинка без потери плотности и устойчивости раствора к замерзанию до $-10^\circ\text{C}/263.15\text{ К}$. Это интересный результат, так как замена галида на другой анион, возможно, снизит скорость коррозии.

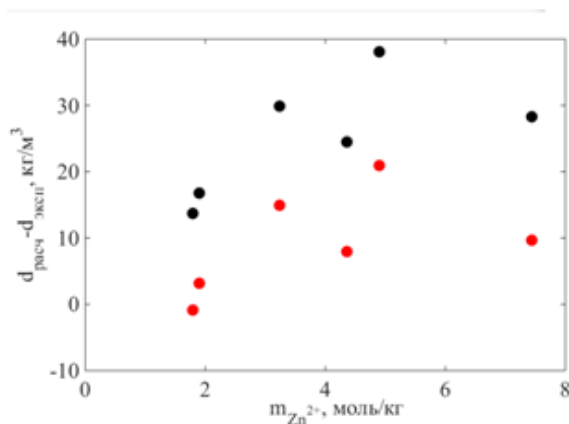


Рисунок 4.18. Зависимость от суммарной концентрации ионов Zn^{2+} отклонений расчётных плотностей от экспериментальных в системе $\text{ZnCl}_2\text{--Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ (наст. работа). Черные символы относятся к 298.15 К, красные – к 323.15 К

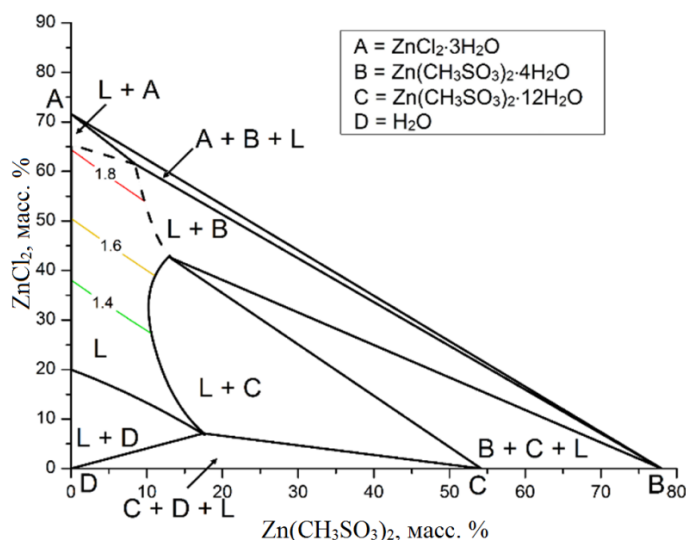


Рисунок 4.19. Линии равной плотности, рассчитанные по модели Лалиберте, совмещённые с изотермическим сечением при -10.8°C / 262.35 К

4.4.3. Активность воды

Отличия в концентрациях растворов после дегазации, полученные непосредственного химическим анализом растворов и рассчитанные из исходных концентраций по потери массы после дегазации (таблица 3.21 п. 3.5.3.), не превышают погрешности анализа по Zn^{2+} и Cl^- , поэтому можно считать что вода – единственный летучий компонент системы.

В концентрированных по $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ растворах возможно выпадение объёмного осадка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при дегазации, поэтому исследуемые растворы содержали не более 30 масс.% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. На рисунке 4.20 представлены составы изученных растворов после дегазации и растворимости $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при 15 и 25°C / 288.15 и 298.15 К. Видно, что полученные значения давления пара можно отнести к ненасыщенным растворам для всех составов во всём исследованном температурном диапазоне.

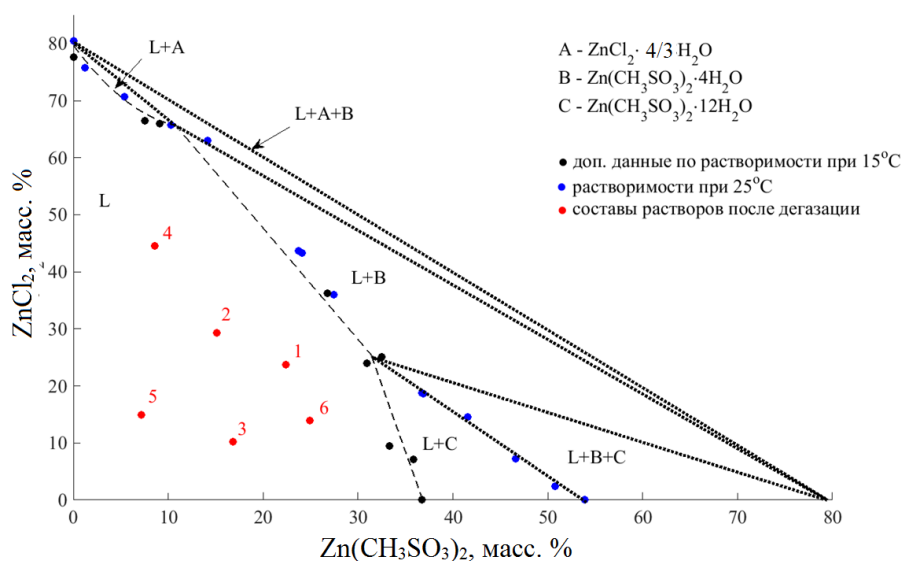


Рисунок 4.20. Составы растворов, выбранные для измерения давления насыщенного пара, после дегазации, растворимости $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и при 15 и 25°C и предполагаемое изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ - ZnCl_2 - H_2O при 15°C

При 25°C/ 298.15 К была проведена проверка выполнения «правил смешения по Здановскому». Активности бинарных растворов, изопиестических трёхкомпонентных растворов №1-6, получены интерполяцией результатов настоящей работы в случае системы с метансульфонатом цинка, и взяты из работы [80] для системы с хлоридом цинка. В качестве меры отклонения использовалось расстояние от экспериментального состава до прямой, проведённой через бинарные растворы, изопиестических трёхкомпонентных растворов (см. п.4.2.3, формулы 4.2-4.4, где $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ заменяется на $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, а $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – на $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$). Как видно из рисунка 4.21, эта величина зависит от содержания хлорида цинка в растворе, но не коррелирует с содержанием метансульфоната цинка.

Такие значительные отклонения активности воды от аддитивности согласно «правилам смешения» в литературе наблюдались ранее для системы $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [168]; в качестве причины указано образование хлоридных комплексов цинка. Вероятнее всего, в системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ также изменяется тип и количество комплексов цинка, но за счёт общего увеличения концентрации цинка. В результате и наблюдается корреляция между значениями отклонения и концентрацией хлорида цинка (рисунок 4.21).

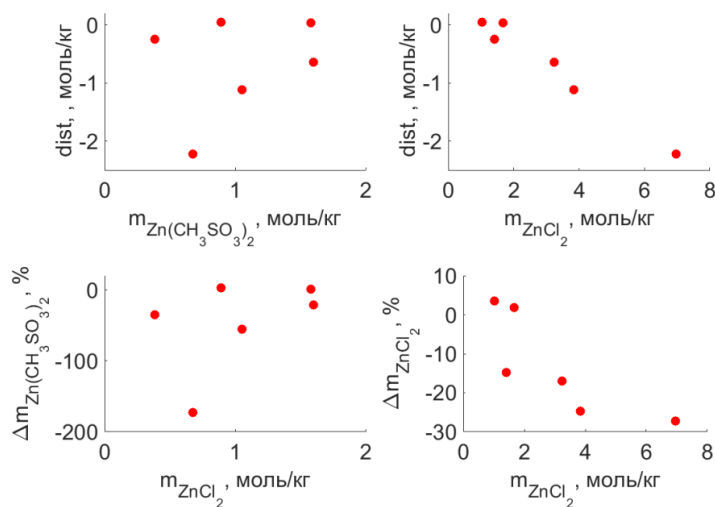


Рисунок 4.21. Характеристика отклонения свойств растворов системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ от рассчитанных по правилу смешения. Вверху: расстояние до прямой (dist), построенной по концентрациям бинарных растворов, изопиестическим данному трёхкомпонентному раствору, в зависимости от концентрации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (слева) и ZnCl_2 (справа). Внизу: относительные отклонения по концентрации каждой из солей на ближайшей точке на прямой от экспериментального состава

Как показали результаты измерения давления пара (рисунок 4.22) для 6-и растворов системы $\text{H}_2\text{O-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2$, для концентрированных смесей (№1, 2-6), содержащих >10 масс.% ZnCl_2 , изменение активности воды с температурой заметно превышает экспериментальную погрешность даже в столь узком температурном интервале (15÷35°C / 288.15÷308.15 К), причём максимальное изменение наблюдается для самого концентрированного хлориду цинка раствору (состав №4). Для состава №3 с содержанием ZnCl_2 менее 10 масс.% изменение активности воды с температурой незначимо.

Полученные результаты хорошо согласуются с наблюдением, что в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ изменение активности воды с температурой в столь узком температурном интервале ($15\div 35^\circ\text{C}$ / $288.15\div 308.15\text{ K}$) не превышает погрешность измерения (см. п. 4.3.3), в то время как в системе $\text{ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ активность компонентов существенно зависит от температуры (см. п. 2.3.1.2).

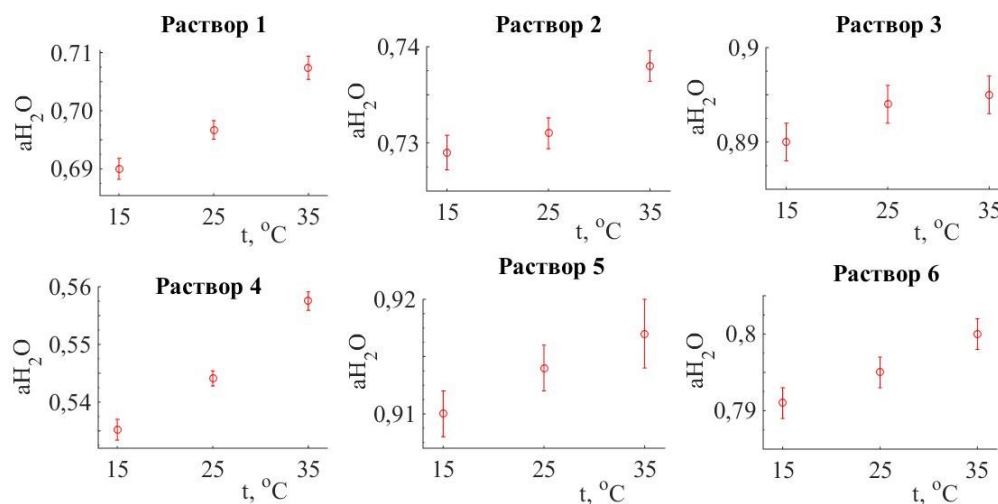


Рисунок 4.22. Активности воды в зависимости от температуры для составов №1-6 (слева направо, сверху вниз)

5. Основные результаты работы

В результате проведенных экспериментальных исследований впервые:

1. получено соединение $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, определена его структура, температура и энтальпия плавления,
2. построен фрагмент фазовой диаграммы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$,
3. исследованы фазовые равновесия в трёхкомпонентных системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур $251.85 \div 288.15\text{ K}$ и $262.35 \div 298.15\text{ K}$, соответственно,
4. исследованы фазовые равновесия в системе $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в области отрицательных температур (ниже $0\text{ }^\circ\text{C}/273.15\text{ K}$),
5. определены активности растворителя в системах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$,
6. получены плотности растворов в бинарной системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и в тройных системах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 298.15 и 323.15 K ;
7. определены параметры модели Лалиберте для оценки плотности водных растворов, содержащих $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

Получены новые данные, уточняющие и дополняющие имеющиеся в литературе сведения об:

1. объёмных свойствах растворов в системе $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур $288.15 \div 323.15\text{ K}$
2. параметрах плавления безводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

6. Выводы

1. В системах, содержащих ZnCl_2 , наблюдаются значительные отклонения от аддитивных «правил смешения», используемых для оценки значений активностей компонентов и объёмных свойств растворов, в этой связи нецелесообразно применять эти правила при прогнозе свойств многокомпонентных растворов на основе хлорида цинка.
2. Модель Лалиберте может быть использована для оценки плотностей трехкомпонентных растворов только в случае, если требуемая точность оценок не превышает трёх значащих цифр.
3. Во всех исследованных тройных системах кривизна поверхности ликвидуса увеличивается в ряду лед > гидрат соли > соль, причём среди гидратов максимальное изменение растворимости с температурой наблюдается у $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
4. Частичное замещение нитрата цинка на нитрат кальция уменьшает кислотность растворов при сохранении плотностных характеристик и устойчивости жидкой фазы при отрицательных температурах, что позволяет рассматривать нитрат кальция как потенциальный компонент жидкостей глушения с меньшей коррозионной активностью.
5. Хлорид цинка можно заменить на биodeградируемый метансульфонат до 10-20 масс. % от общего содержания обеих солей цинка без уменьшения плотности и потери устойчивости жидкой фазы до -10°C .
6. При условии герметичной инкапсуляции $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ может быть использован как компонент энергосберегающих композиций, работающих за счет протекания обратимых фазовых превращений (Phase Change Materials), при температурах, близких к комнатной.

7. Список литературы

1. Петров, В. В. Состав для предотвращения смерзаемости сыпучих материалов и для борьбы с пылеобразованием / В. В. Петров, Э. Дмитриев, М. А. В., А. В. Кириллов, Д. Х. Ан // Патент РФ на изобретение № 2485156. – 2013
2. Wang, F. Antifreeze solution for stacking and transporting bulk particle goods and preparation method thereof / F. Wang, H. Zhu / Patent CN №102153993 B. –2013
3. Helvenston, E. P. A Study of the System $\text{CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (NaCl Saturated) at 15 °C / E. P. Helvenston, E. A. Cuevas // J. Chem. Eng. Data. –1964. – Vol. 9. – № 3. –P. 321-323
4. Hudgins, C. M. Solubility and Density Studies of the $\text{CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ System at 0 and 25 °C/ C. M. Hudgins // J. Chem. Eng. Data. –1964. –Vol. 9. – № 3. – P. 434–436
5. Piccolo, E. L. Corrosion and Environmental Cracking Evaluation of High Density Brines for Use in HPHT Fields / E. L. Piccolo, L. Scoppio, P. I. Nice, S. Nodland //SPE High Pressure/High Temperature Sour Well Design Applied Technology Workshop. – USA, The Woodlands, Texas. – 17-19 May 2005. – P. 1-12
6. Токунов, В. И. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. / В. И. Токунов, А. З. Саушин. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 711 с.
7. Caenn, R. Composition and properties of drilling and completion fluids / R. Caenn, H. C. Darley, G. Gray. – Amsterdam: Gulf professional publishing, 2011. – 720 p.
8. King, G. An Introduction to the Basics of Well Completion, Stimulations and Workovers / G. King. – Tulsa Oklahoma: George E. King, 1998. – 663 p.
9. Fink, J. Water-based chemicals and technology for drilling, completion, and workover fluids / J. Fink. –Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2015. – 288 p.
10. Mohammadi, A. Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl , KCl , and CaCl_2 aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions / A. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon // J. Chem. Thermodyn. – 2008. –Vol. 40. – № 12. – P. 1693-1697
11. Mohammadi, A. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of NaBr , KBr , CaBr_2 , K_2CO_3 , and MgCl_2 aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions / A. Mohammadi, I. Kraouti, D. Richon // J. Chem. Thermodyn. – 2009. – Vol. 41. – №. 6. – P. 779-782
12. Atik, Z. Experimental gas hydrate dissociation pressures for pure methane in aqueous solutions of MgCl_2 and CaCl_2 and for a (methane+ ethane) gas mixture in an aqueous solution of ($\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$) / Z. Atik, C. Windmeier, L. R. Oellrich // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51. – №. 5. – P. 1862-1867
13. Zalba, B. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications / B. Zalba, J. Marín, L. Cabeza, H. Mehling // Appl Therm Eng. – 2003. – Vol. 23. – P. 251-283
14. Genceli Guner, F. E. Crystallization and characterization of magnesium methanesulfonate hydrate $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / F. E. Genceli Guner, M. Lutz, T. Sakurai, A. L. Spek, T. Hondoh // Cryst. Growth Des. – 2010. – Vol. 10. – P. 4327-4333
15. Spencer, R. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O system at temperatures below 25° C / R. Spencer, N. Møller, J. H. Weare // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1990. – Vol. 54. – P. 575-590

16. Prutton, C. The system calcium chloride-magnesium chloride-water at 0, -15 and -30° / C. Prutton, O. Tower // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – Vol. 54. – № 8. – P. 3040-3047
17. Янантьева, О. К. Политермы растворимости в системе $\text{CaCl}_2\text{--MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ / О. К. Янантьева // ЖПХ. – 1946. – Т. 19. – С. 709-722
18. Toner, J. D. A low-temperature thermodynamic model for the Na-K-Ca-Mg-Cl system incorporating new experimental heat capacities in KCl, MgCl_2 , and CaCl_2 solutions. / J. D. Toner, D. C. Catling // J. Chem. Eng. Data. – 2017. – Vol. 62. – № 3. – P. 995-101
19. Laliberte, M. A Model for Calculating the Heat Capacity of Aqueous Solutions, with Updated Density and Viscosity Data / M. Laliberte // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – Vol. 54. – № 6. – P. 1725–1760
20. Laliberte, M. Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions. / Laliberte M., Cooper W. // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49. – № 5. – P. 1141–1151
21. Dietz, R. Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums / R. Dietz // Z. anorg. allg. Chem. – 1899. – Vol. 20. – № 3. – P. 240-263
22. Etard, A. Recherches Experimentales sur les Solutions Saturees / A. Etard // Ann. Chim. Phys. 1894. – Vol. 7. – P. 503–574
23. Herrington, T. M. Densities of aqueous electrolytes MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , and CdCl_2 from 25 to 72 °C at 1 atm / T. M. Herrington, M. G. Roffey, D. P. Smith // J. Chem. Eng. Data. – 1986. – Vol. 31. – № 2. – P. 221-225
24. Funk, R. Über die Löslichkeit einiger Metallnitrate / R. Funk // Z. Anorg. Chem. 1899. – Vol. 20. – № 5. – P. 393
25. Doan, T. H. Viscosities of concentrated aqueous solutions of some 1:1, 2:1, and 3:1 nitrates at 25 °C / T. H. Doan, J. Sangster // J. Chem. Eng. Data. – 1981. – Vol. 26. – № 2. – P. 141-144
26. Brown, B. R. Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous nickel(II) nitrate, copper(II) nitrate, and zinc(II) nitrate at temperatures from (278.15 to 393.15) K at the pressure 0.35 MPa / B. R. Brown, E. D. Merkley, B.R. McRae, M. L. Origlia-Luster, E. M. Woolley // J Chem Thermodyn. – 2004. – Vol. 36. – № 5. – P. 437-446
27. Ewing, W. W. Calcium Nitrate. V. Partial Molal Volumes of Water and Calcium Nitrate in Concentrated Solutions / W. W. Ewing, R. J. Mikovsky // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – Vol. 72. – № 3. – P. 390-1393
28. Jain, S. K. Solution properties of the molten hydrates of zinc nitrate / S. K. Jain, R. Tamamushi // Can. J. Chem. – 1980. – Vol. 58. – № 16. – P. 1697-1703
29. Jain, S. K. Densities and Refractive Indices of Aqueous Zinc Nitrate Solutions/ S. K. Jain, Jain A. K., A. K. Gupta, V. V. Singh // J. Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30. – № 3. – P. 301-304
30. Martre, A. M. Les systèmes binaires eau-nitrate de métaux divalents $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ (M = Ni, Zn, Mg, Cu, Mn) au-dessous de la température ordinaire / A. M. Martre, P. Pouillen// C. R. Acad. Sci. – 1966. – Vol. 263. – P. 337-339
31. Belova, E. V. A Sodium Chloride–Zinc Chloride–Water System: Solubility of Solids and Density of Liquid in Wide Range of Temperatures / E.V. Belova, M.N. Mamontov, I. A. Uspenskaya // J. Chem. Eng. Data. – 2016. – Vol. 61. – № 7. – P. 2426–2432
32. Belova, E. V. A Zinc Nitrate-Calcium Nitrate-Water System: The Solubility of Solids and the Density of Liquids in a Wide Range of Temperatures / E.V. Belova, N.A. Brusinski, M.N. Mamontov, I. A. Uspenskaya// J. Chem. Eng. Data. – 2017. – Vol. 62. – № 4. – P. 1544–1549

33. Belova, E. V. Solid-liquid phase equilibrium in the water–Zn(II) methanesulfonate and water–Cu(II) methanesulfonate systems / E. V. Belova, V. S. Krasnov, A. B. Ilyukhin, I. A. Uspenskaya // *Thermochim. Acta*. –2018. –Vol. 668. –P. 46–57
34. Belova, E. V. Phase diagram of the water - zinc methanesulfonate system / E. V. Belova A. V. Dzuban, I. A. Uspenskaya // XV Int. Conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC 2016) Book of Abstracts. – Vol.2 . – Saint-Petersburg, Russia. – 16-23 September, 2016 – P. 296-298.
35. Belova, E. V. Phase equilibria and thermodynamic properties in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ system: experiment and calculation / E. V. Belova, A. V. Gorbachev, A. L. Voskov, Uspenskaya I. A. // XXI Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) Book of Abstracts. – Novosibirsk, Russia. – 26-30 June, 2017. – P. 261
36. Новиков, А. А. Фазовые равновесия жидкость–твёрдое и объёмные свойства растворов в системе $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ / А. А. Новиков, Е. В. Белова // Сборник тезисов IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – Москва, Россия. – 9-13 апреля, 2018. – С. 934
37. Живаева, В. В. Технологическая жидкость для перфорации и глушения скважин / В. В. Живаева, С. В. Воробьев, К. И. Ивонтьев, В. Я. Кабо, А. Г. Комзало. – Патент РФ 2309176C2. – 2005
38. Рябоконь, С. А. Основа бескальциевой жидкости для глушения скважин / С. А. Рябоконь, Р. Я. Бурдило, Л. С. Сваровская. – Патент РФ 2470060C1. –2012
39. Bautista, M. High-pressure/high-temperature solids-free fluid system for drilling, completing and repairing petroleum and gas wells / M. Bautista, N. Reyes. – Patent USA 9644129B2. – 2011
40. Kippie D. High density thermally stable well fluids / D. Kippie, R. L. Horton, W. Foxenberg. – Patent USA 6746992B2. – 2001
41. Zhang H. High Density Brines For Use In Wellbore Fluids/ H. Zhang, R. Horton, B. B. Prasek, M. Dimataris ". – Patent USA 20080135302A1. – 2004.
42. Hudgins, C. M. Corrosion Problems in the Use of Dense Salt Solutions As Packer Fluids / C. M. Hudgins, J. E. Landers, W.D. Greathouse // *Corrosion*. –1960. –Vol. 16. –№ 11. –P. 535-538
43. Hudson, T .E. Heavyweight Brines and Corrosion Inhibitors Commonly Used in Brines Affect Various Types of Packer Elements / T. E. Hudson // SPE Formation Damage Control Symposium. –USA, Lafayette, Louisiana. –26-27 February 1986. – P. 209-218
44. Ramsey, M. S. Cesium Formate: Results and Analysis of Drilling with a New High Density Unweighted Brine / M. S. Ramsey, J. A. Shipp, B. J. Lang, A. Black, D. Curry // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – USA, Denver, Colorado 6-9 October 1996. P. 95-104
45. Smart, N. G. Kinetic, Solution, and Interfacial Aspects of Iron Corrosion in Heavy Brine Solutions / N. G. Smart, R. C. Bhardwaj and J. O. Bockris // *Corrosion*. –1992. –Vol. 48. – P. 764-779
46. Gernon, M. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages / M. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // *Green Chem*. –1999. –Vol. 1. –№ 3. –P. 127-140

47. Bentley, R. Environmental VOSCs--formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials / R.Bentley, T. Chasteen // *Chemosphere*. –2004. –Vol. 55. –№ 3. –P. 291-317
48. Boden, R. Dimethylsulfide is an energy source for the heterotrophic marine bacterium *Sagittula stellata* / R. Boden, J. C. Murrell, H. Schäfer // *FEMS Microbiol Lett*. –2011. – Vol. 322. –№ 2. – P. 188-193
49. Moosvi, S. A. Isolation and properties of methanesulfonate-degrading *Afiopia felis* from Antarctica and comparison with other strains of *A. felis*. / S. A. Moosvi, C. C. Pacheco, R. I. McDonald, P. De Marco, D. A. Pearce, D. P. Kelly, A. P. Wood // *Environ. Microbiol*. 2005. – Vol. 7. – P. 22-33
50. Воронин, Г. Ф. Расчеты термодинамических свойств сплавов с использованием диаграмм фазовых состояний / Г. Ф. Воронин // в Математические проблемы фазовых равновесий: сб. статей под ред. Г. Ф.Воронина, Г.А Коковина. М., 1983. – С. 5-40
51. Новосёлова, А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. Учебное пособие. / А. В. Новосёлова. –М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 152 с.
52. Methods for Phase Diagram Determination/ ed. Zhao, J.-C. – Amsterdam: Elsevier Science, 2007. – 520 p.
53. Phase Diagrams: Understanding the basics/ ed. Campbell, F.C. –New-York: ASM International, 2012. – 462 p.
54. Аносов, В. Я. Основы физико-химического анализа. Монография / В. Я. Аносов, М. И. Озёрова, Ю. Я. Фиалков. –М.: Наука, 1976. – 504 с.
55. Schott, H. Mathematical Extrapolation for the Method of Wet Residues / H. Schott / *J. Chem. Eng. Data*. –1961. –Vol. 6. –P. 324
56. Schreinemakers, F.A. Papers by FA Schreinemakers, 1, 2 (1912–1925). –Pennsylvania: Pennsylvania State University, 1965. – 579 p.
57. Prutton, C. F. Fundamental principles of physical chemistry./ Prutton C. F., Maron S. H. – New York: Macmillan Company, 1951. – 803 p.
58. Kanno, H. Isotope Effect of the Glass Transition Temperature of Aqueous Solution. LiCl and ZnCl₂ Solutions in Water and D₂O / H. Kanno, I. Shirotani, S. Minomura // *Bull. Chem. Soc. Jpn*. –1980. –Vol. 53. –P. 2079-2080
59. Kanno, H. Raman spectroscopic study of glassy aqueous zinc halide solutions / H. Kanno, J. Hiraishi // *J. Raman Spectrosc*. –1980. –Vol. 9. –№ 2. –P. 85-89
60. Кириленко И. Стеклообразование в системе ZnCl₂-H₂O / И. Кириленко // *ЖНХ*. –2013. –Т. 58. –№ 10. – С.1322–1325
61. Haines, P.J. Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems/ P.J Haines. – Amsterdam: Springer Netherlands, 1995. –286 p.
62. Angell, A. C. Heat capacities and fusion entropies of the tetrahydrates of calcium nitrate, cadmium nitrate, and magnesium acetate. Concordance of calorimetric and relaxational ideal glass transition temperatures / A. C. Angell, J. C. Tucker // *J. Phys. Chem*. –1974. – Vol. 78. –№ 3. –P. 278-281
63. Archer, D. G. Thermodynamic properties of the NaCl+ H₂O system. 4. Heat capacities of H₂O and NaCl (aq) in cold-stable and supercooled states / D. G.Archer, R. W. Carter // *J. Phys. Chem. B*. 2000. –Vol. 104. –№ 35. –P. 8563-8584
64. Höhne, G. Differential scanning calorimetry/ G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. . Flammersheim. – Heidelberg: Springer, 2003. – 298 p.

65. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions/ ed. K. S. Pitzer. – London: CRC Press, 1991. –552 p.
66. Robinson, R. A. Electrolyte solutions / R. A. Robinson, R. H. Stokes. –New York: Dover Publication, 2002. – 571 p.
67. Harris, A. C. The transport numbers of zinc chloride from emf measurements / A. C. Harris, H. N. Parton // Trans. Faraday Soc. – 1940. – Vol. 36. – P. 1139-1141
68. Lutfullah. Re-determination of the standard electrode potential of zinc and mean molal activity coefficients for aqueous zinc chloride at 298.15 K. Journal of the Chemical Society, / Lutfullah, H. S. Dunsmore, R. Paterson / Faraday Trans. 1: Phys. Chem. in Condensed Phases. – 1976. – Vol. 72. – P. 495-503
69. Egan, D. M. Activity coefficients of zinc chloride, bromide, and iodide from electromotive forces/ D. M. Egan, J. R. Partington // J. Chem. Soc. –1943. –Vol. 0. –P 157-168
70. Stokes, R. H. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVII—Revision of data for all 2: 1 and 1: 2 electrolytes at 25, and discussion of results / R.H. Stokes // Trans. Faraday Soc. –1948. –Vol. 44. –P. 295-307
71. Goldberg, R. N. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: Bi-univalent compounds of zinc, cadmium, and ethylene bis (trimethylammonium) chloride and iodide / R. N. Goldberg // J. Phys. Chem. Ref. Data. –1981. –Vol. 10. –№ 1. –P. 1-55
72. Foxton, F. The activity of zinc chloride in concentrated solution. / F. Foxton, W. J. Shutt // Trans. Faraday Soc. –1927. –Vol. 23. –P. 480-488
73. Морачевский А. Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар / Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др., под. ред. А.Г.Морачевского. – Ленинград: Химия, 1989. –344 с.
74. Хала, Э. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 438 с.
75. Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов / Л. М. Якименко. –М.: Химия, 1974. – 600 с.
76. Kovalenko, N. A. The Water–18-Crown-6 System: Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling / N. A. Kovalenko, E. A. Pustovgar, I. A. Uspenskaya // J. Chem. Eng. Data. –2012. –Vol. 58. –№ 1. –P. 159-166
77. Коваленко, Н. А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах, образованных 18-краун-6, водой, пропанолами и бутанолами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Коваленко Никита Андреевич. –М., 2013. – 137 с.
78. Измерения в промышленности. Справочник. Кн. 2. Способы измерения и аппаратура/под ред. П. Профоса. –М. : Металлургия, 1990. – 384 с.
79. Rard, J. A. Densities and Apparent Molal Volumes of Aqueous Manganese, Cadmium, and Zinc Chlorides at 25 °C/ J. A. Rard, D. G. Miller // J. Chem. Eng. Data. –1984. –Vol. 29. – № 2. –P. 151-156
80. Rard, J. A. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of ZnCl_2 (aq) at 298.15 K / J. A. Rard, D. G. Miller // J. Chem. Thermodyn. –1989. –Vol. 21. –№ 5. –P. 463-482
81. Mylius, F. Über das Chlorzink. (Studien über die Löslichkeit der Salze XIV.) / F. Mylius, R. Dietz // Z. Anorg. Chem. –1905. –Vol. 44. –P. 209–220
82. Коган, В. Б. Справочник по растворимости, Т. 1. Бинарные системы, Кн. 1 / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. –М.: Академия наук СССР, 1961 – 970 С.

83. M. C. Iliuta. Modeling of heavy metal salt solubility using the extended UNIQUAC model/ M. C. Iliuta, K. Thomsen, P. Rasmussen // *AIChE journal*. –2002. – Vol. 48. –№ 11. –P. 2664-2689
84. Weingaertner, H. Unusual Behavior of Transport Coefficients in Aqueous Solutions of Zinc Chloride / H. Weingaertner, K. J. Mueller, H. G. Hertz, A. V. J. Edge, R. Mills // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. –№10. –P. 2173-2178
85. Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде / Киргинцев А.Н., Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Ленинград: Химия, 1972. – 248 с.
86. Здановский, А.Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем / А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович, под. ред. Здановского А.Б.–Т. 4, Ленинград: Ленгосхимиздат, 1963 – 654 С.
87. Follner, V. H. Die Kristallstruktur des $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ / V. H. Follner, B. Brehler / *Acta Crystallogr. B*.–1970.–Vol. 26.–№ 11.–P. 1679-1682
88. Hennings, E. Crystal structures of $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnCl}_2 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$. / E. Hennings, H. Schmidt, W. Voigt // *Acta Crystallogr. E*.–2014.–Vol. 70.–№ 12.–P. 515-518
89. Wilcox, R. J. Crystalline and Liquid Structure of Zinc Chloride Trihydrate: A Unique Ionic Liquid / R. J. Wilcox, B. P. Losey, J. C. Folmer, J. D. Martin, M. Zeller, R. Sommer // *Inorg. Chem.* 2015.–Vol. 54.–№ 3.–P. 1109-1119.
90. Anstiss, R. G. Thermodynamics of very concentrated aqueous electrolytes: LiCl , ZnCl_2 , and $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$ at 25° C / R. G. Anstiss, K. S. Pitzer // *J. Solution Chem.*–1991.–Vol. 20.–№ 9.–P. 849-858
91. Robinson, R. A. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part IV The thermodynamics of zinc chloride solutions. / R. A. Robinson, R. H. Stokes // *Trans. Faraday Soc.*–1940.–Vol. 36.–P. 740-748
92. Miladinović, J. Osmotic coefficient of the ZnCl_2 (aq) at $T = 298.15 \text{ K}$ / J. Miladinović, R. Ninković, M. Todorović, V. Jovanović // *J. Chem. Thermodyn.*–2003.–Vol. 35.–№ 7.– P. 1073-1082
93. Fricke, R. Verdünnungsarbeiten und Verdünnungswärmen im Gebiet konzentrierter Lösungen / R. Fricke // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*–1927.–Vol. 33.–№ 10.–P. 441-453
94. Schreiber, D. R. Thermodynamic properties of transition metals in aqueous solution: 3. The heats of mixing aqueous solutions of CdCl_2 , NiCl_2 and ZnCl_2 with NaCl at varying ionic strength at 25° C / D. R. Schreiber, J. Huebner, S. Rahmani // *J. Solution Chem.* 1993.–Vol. 22.–№ 5.–P. 457-467
95. Agnew, A. Transport in aqueous solutions of group IIB metal salts at 298.15 K. Part 6.— Irreversible thermodynamic parameters for zinc chloride and verification of Onsager's reciprocal relationships / A. Agnew, R. Paterson // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*.–1978.–Vol. 74.–P. 2896-2906
96. Pogue, R. F. Solution Thermodynamics of First-Row Transition Elements. 3. Apparent Molal Volumes of Aqueous ZnCl_2 and $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ from 15 to 55 °C and an Examination of Solute-Solute and Solute-Solvent Interactions / R. F. Pogue, G. Atkinson // *J. Sol. Chem.*–1989.– Vol. 18.–P. 249-264
97. Шевчук, В. Г. Системы $\text{ZnCl}_2\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °C / В. Г. Шевчук, А. С. Мошинский // *ЖНХ*.–1969.–Т. 4.–С. 1316-1319

98. Adiguzel, V. Study of the solubility, viscosity and density in Na^+ , $\text{Zn}^{2+}/\text{Cl}^-$ - H_2O , Na^+ - Zn^{2+} -(H_2PO_2) $^-$ - H_2O , Na^+ , $\text{Cl}^-/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ - H_2O , and Zn^{2+} , $\text{Cl}^-/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ - H_2O ternary systems, and in Na^+ , $\text{Zn}^{2+}/\text{Cl}^-$, (H_2PO_2) $^-$ - H_2O reciprocal quaternary system at 273.15 K / V. Adiguzel, H. Erge, V. Alisoglu, H. Necefoglu // *J. Chem. Thermodyn.*–2014.–Vol. 75.–P. 35-44
99. Carpio, R. Investigation of aqueous calcium nitrate, zinc nitrate, and zinc chloride solutions using acoustic velocity measurements / R. Carpio, M. Mehicic, F. Borsay, C. C. Petrovic, E. Yeager // *J. Phys. Chem.*–1982.–Vol. 86.–№ 25.–P. 4980-4987
100. Stokes, R. H. The osmotic and activity coefficients of zinc nitrate, zinc perchlorate and magnesium perchlorate. Transference numbers in zinc perchlorate solutions / R. H. Stokes, B. J. Levien // *J. Am. Chem. Soc.*–1946.–Vol. 68.–№ 2.–P. 333-337
101. Archer, D. G. Thermodynamic properties of the $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ system. II. Thermodynamic properties of $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, and phase equilibria / D. G. Archer // *J. Phys. Chem. Ref. Data.*–1992.–Vol. 21.–№ 4.–P. 793-829
102. Ewing, W. W. The Temperature-Composition Relations of the Binary System Zinc Nitrate—Water / W. W. Ewing, J. J. McGovern, G. E. Mathews // *J. Am. Chem. Soc.*–1933.–Vol. 55.–№ 12.–P. 4827-4830
103. Sieverts, A. Binäre Systeme: Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser. II. $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ / A. Sieverts, W. Petzold // *Z. Anorg. Allg. Chem.*–1933.–Vol. 212.–P. 49-60
104. Ibnlfassi, A. Système ternaire: $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$ I. Les isothermes -25 et -20°C . / A. Ibnlfassi, M. Kaddami, K. El Kacemi // *J. Therm. Anal. Calorim.*–2003.–Vol. 74.–P. 341-347
105. Wildner, M. Investigation of low-hydrated metal(II) nitrates. Syntheses and crystal structures of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}(\text{II})(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) / M. Wildner, G. Giester, C. Lengauer, J. Zemmann // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*–2012.–Vol. 227.–№ 3.–P. 129-140
106. Ribar, B. Die kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / B. Ribar, W. Nowacki, M. Šljukić, S. Šćavničar, F. Gabela // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*–1969.–Vol. 129.–№ 5-6.–P. 305-317
107. Petrović, D. A redetermination of the crystal structure of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / D. Petrović, B. Ribar // *Acta Crystallogr. B.*–1975.–Vol. 31.–№ 6.–P. 1795-1796
108. Ribar, B. Die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / B. Ribar, W. Nowacki, M. Šljukić, F. Gabela, B. Matković // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*–1970.–Vol. 131.–№ 1-6.–P. 175-185
109. Ferrari, A. Crystal structures of nitrates of divalent hexaquocations. I. Hexaquozinc nitrate / A. Ferrari, A. Braibanti, A. M. Lanfredi, A. Tiripicchio // *Acta Crystallogr.*– 1967.– Vol. 22.– № 2.–P. 240-246
110. Sadowska, T. Thermodynamic properties and solution equilibria of aqueous bivalent transition metal nitrates and magnesium nitrate / T. Sadowska, W. Libuś // *J. Sol. Chem.*–1982.–Vol. 11.– № 7.–P. 457-468
111. Rockland, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C / L. B. Rockland // *Anal. Chem.*–1960.–Vol. 32.–№ 10.–P. 1375-1376
112. Apelblat, A. The vapour pressure of water over saturated solutions of sodium sulfate, calcium bromide, ferric chloride, zinc nitrate, calcium nitrate, and lithium nitrate at temperatures from 278.15 K to 323.15 K / A. Apelblat, E. Korin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2002. –Vol. 34. –№ 10. –P. 1621–1637

113. Labuza, T.P. Water activity determination: a collaborative study of different methods / T. P. Labuza, K. Acott, S. R. Tatini, R. Y. Lee, J. Flink, W. McCall // *J. Food Sci.* –1976. –Vol. 41. –№ 4. –P. 910-917
114. Dagnall, S. P. X-ray diffraction study of aqueous zinc (II) nitrate. 2: Molecular and Chemical Physics / S. P.Dagnall, D. N. Hague, D. Towl // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1982. –Vol. 78, № 12. –P. 2161-2167
115. Wahab, A. Isentropic Compressibility, Electrical Conductivity, Shear Relaxation Time, Surface Tension, and Raman Spectra of Aqueous Zinc Nitrate Solutions / A. Wahab, S. Mahiuddin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49. – № 1. – P. 126-132
116. Spitzer, J. J. Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous electrolytes at 298.15 K: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ / J. J. Spitzer, I. V. Olofsson, P. P. Singh, L. G. Hepler // *J. Chem. Thermodyn.* –1979. – Vol. 11. –P. 233-238
117. Dieterici, C. Über die Dampfdruckverminderung einiger Metallsalze in wäßriger Lösung bei 0 °C / C. Dieterici // *Ann. Phys.* – 1923. – Vol. 375. – № 8. – P. 617-621
118. Ewing, W. Studies on the Vapor Pressure—Temperature Relations of the Binary System Zinc Nitrate—Water / W. Ewing, H. M. Fisher. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – Vol. 59. – № 6. – P. 1046-1048
119. Ramana, K. V. Volumetric properties of molten hydrated salts. 7. Mixtures of ferric nitrate nonahydrate with hydrates of calcium, cadmium, zinc, and magnesium nitrates / K. V. Ramana, R. Sharma, H. C. Gaur // *J. Chem. Eng. Data.* – 1986. – Vol. 31. – P. 288-291
120. Kosova, D. A. Experimental investigation of the solid–Liquid phase equilibria in the water–Ammonium methanesulfonate and in the water–Sodium methanesulfonate systems. / D. A. Kosova, T. I. Navalayeu, A. I. Maksimov, T. S. Babkina, I. A. Uspenskaya // *Fluid Ph. Equilibria.* 2017, Vol. 443, P. 23-31
121. Sakurai, T. Magnesium methanesulfonate salt found in the Dome Fuji (Antarctica) ice core / T. Sakurai, H. Ohno, F. E. Genceli, S. Horikawa, Y. Iizuka, T. Uchida, T. Hondoh // *J. Glaciol.* –2010. –Vol. 56. –№ 199. –P. 837-842
122. Dawson, L. Some Conductances and Freezing Points of Aqueous Methanol Solutions of the Sulfamates and Methanesulfonates of Zinc and Magnesium / L. Dawson, W. Keely, H. Davidson, G. Leader, J. Zimmerman // *J. Phys. Chem.* – 1951. – Vol. 55. –P. 1547-1550
123. Charbonnier, F. Crystal data for two tetrahydrated compounds of methanesulphonic acid with Cu (II) and Zn (II): $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. / F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur // *J. Appl. Crystallogr.* –1975. –Vol. 8. –№ 4. –P. 493-494
124. Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallogr. B.* –2016. –Vol. 72. –P. 171-179
125. Charbonnier, F. Thermal behavior of some compounds of methanesulfonic acid with transition metals / F. Charbonnier // *Thermochim. Acta.* –1979. –Vol. 33. –P. 31-39
126. Ramírez, A. Thermal decomposition of Co (II), Cu (II) and Zn (II) methanesulfonates / A. Ramírez, M. Gómez, A. Guerrero, A. Jerez // *Thermochim. Acta.* –1988. –Vol. 124. –P. 9-16.
127. Wang, M. Thermal decomposition of metal methanesulfonates in air / M. Wang, Z. G. Song, H. Jiang, H. Gong // *J. Therm. Anal. Calorim.* –2009. –Vol. 98. –P. 801-806

128. Bonner, O. D. Study of methanesulfonates and trifluoromethanesulfonates. Evidence for hydrogen bonding to the trifluoro group / O. D. Bonner // J. Am. Chem. Soc. –1981. –Vol. 103. –№ 12. –P. 3262-3265
129. Gregor, H. P. Molal activity coefficients of methane- and ethanesulfonic acids and their salts / H. P. Gregor, M. Rothenberg, N. Fine // J. Phys. Chem. – 1963. – Vol. 67. – № 5. – P. 1110-1112
130. Bassett, H. LXVI.—Calcium nitrate. Part I. The two-component system: calcium nitrate–water. Part II. The three-component system: calcium nitrate–nitric acid–water at 25° / H. Bassett, H. S. Taylor // J. Chem. Soc. Trans. –1912. –Vol. 101. –P. 576-585
131. Ewing, W. W. Calcium nitrate. I. The temperature-composition relations of the binary system calcium nitrate–water/ W. W. Ewing, N. L. Krey, H. Law, E. Lang // J. Am. Chem. Soc. 1927.– Vol. 49.– № 8.– P. 1958-1962
132. Taylor, H. S. The solubility curves of salt hydrates: calcium nitrate / H. S. Taylor, W. N. Henderson // J. Am. Chem. Soc.– 1915.– Vol. 37.– № 7.– P. 1688-1694
133. Sieverts, A. Binäre Systeme: Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser. III. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / A. Sieverts, W. Petzold // Z. anorg. allg. Chem. – 1933. – Vol. 212. – № 3. – P. 233-241
134. Paulik, F. Examination of phase equilibrium of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system with quasi-isothermal-quasi-isobaric thermogravimetry and DTA / F. Paulik, J. Paulik, M. Arnold // J. Therm. Anal. Calorim.– 1983. – Vol. 27. – № 2. – P. 419-426.
135. Leclaire, A. Structure cristalline de l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$ / A. Leclaire, A. Mitschler, J. C. Monier // Acta Crystallogr. B. – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 1496-1499
136. Leclaire, A. Identification d'un nouvel hydrate du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$ / A. Leclaire // Acta Crystallogr. B. – 1974. –Vol. 30. –№ 3. –P. 605-607.
137. Leclaire, A. Structure cristalline du nitrate de calcium trihydrate// Acta Crystallogr. B. – 1976. – Vol. 32. –P. 235-238
138. Leclaire, A. Structure cristalline du nitrate de calcium tetrahydrate / A. Leclaire, J. C. Monier // Comptes Rendus Acad. Sci. Serie C, Sciences Chimiques. –1970. –Vol. 271. – P. 1555-1557
139. Leclaire, A. Liaisons hydrogene dans les cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$ / A. Leclaire, J. C. Monier // Acta Crystallogr. B. –1977. –Vol. 33. –P. 1861-1866
140. Ribar, B. A new crystal structure study of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / B. Ribar, V. Divjaković // Acta Crystallogr. B. –1973. –Vol. 29. –№ 7. –P. 1546-1548
141. Migdał-Mikuli, A. Phase transitions in $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ studied by differential scanning calorimetry, X-ray single crystal diffraction and neutron powder diffraction: Part I./ A. Migdał-Mikuli, J. Hetmańczyk, W. Nitek, E. Mikuli, Ł. Hetmańczyk // J Alloys Compd. 2007. –Vol. 432. –№ 1-2. –P. 232-240
142. Ewing, W. W. Calcium Nitrate. II. The Vapor Pressure - Temperature Relations of the Binary System Calcium Nitrate - Water / W. W. Ewing/ J. Am. Chem. Soc. –1927. –Vol. 49. –№ 8. –P. 1963–1973
143. Oakes, C. S. Thermodynamic properties of aqueous calcium nitrate $\{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\}$ to the temperature 373 K including new enthalpy of dilution data / Oakes C. S., Felmy A. R., Sterner S. M. // J. Chem. Thermodyn. –2000. –Vol. 32. –№ 1. –P. 29-54

144. Pearce, J. Vapor Pressures and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Calcium and Aluminum Nitrates at 25°C / J. Pearce, L. Blackman // J. Am. Chem. Soc. –1935, Vol. 57. – № 1. –P. 24–27
145. Apelblat, A. The vapour pressures of water over saturated aqueous solutions of barium chloride, magnesium nitrate, calcium nitrate, potassium carbonate, and zinc sulfate, at temperatures from 283 K to 313 K / A. Apelblat // J. Chem. Thermodyn. –1992,. –Vol. 24. – № 6. –P. 619-626
146. Xu, Y. Calorimetric investigations of crystalline, molten and supercooled $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and of concentrated $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (aq) / Y. Xu, L. G. Hepler // J Chem Thermodyn. –1993. –Vol. 25. –№ 1. –P. 91-97
147. Роднянский, И. М. Удельные объёмы водных растворов электролитов при высоких температурах / И.М. Роднянский, В.И. Коробков, И.С. Галинкер // ЖФХ. –1962. –Т. 36. –№ 10. –С. 2216–2219
148. Ewing, W. W. Calcium Nitrate. IV. Heats of Dilution of Solutions of Calcium Nitrate in Water/ W. W. Ewing, A. Rogers // J. Am. Chem. Soc. –1933. –Vol. 55. –№ 9. –P. 3603–3609
149. Gruskiewicz, M. S. Phase behavior of aqueous Na–K–Mg–Ca–Cl–NO₃ mixtures: isopiestic measurements and thermodynamic modeling / M. S. Gruskiewicz, D. A. Palmer, R. D. Springer, P. Wang, A. Anderko// J. Solution Chem. –2007. –Vol. 36. – № 6. – P. 723-765
150. Wang, P. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems/ P. Wang, A. Anderko, R. Young // Fluid Phase Equilib. –2002. –Vol. 203. –P. 141–176
151. Vercher, E. Apparent Molar Volumes of Calcium Nitrate in 1-Propanol + Water at 298.15 K/ E. Vercher, F. J. Rojo, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. –1999. –Vol. 44. –P. 1212-1215
152. Roy, M. N. Viscosities and Adiabatic Compressibilities of Some Mineral Salts in Water at Different Temperatures / M. N. Roy, A. Jha, A. Choudhury. // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49. – P. 291-296
153. Robinson R. A. The Activity Coefficient of Calcium Nitrate in Aqueous Solution at 25 from Isopiestic Vapor Pressure Measurements/ R. A. Robinson // J. Am. Chem. Soc. – 1940. – Vol. 62. – № 11. – P. 3130-3131
154. Stokes, R. H. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions/ R. H. Stokes, R. A. Robinson // J. Am. Chem. Soc. . – 1948 . –Vol. 70 . –№ 5 . –P. 1870-1878
155. Braunstein, H. Isopiestic studies of very concentrated aqueous electrolyte solutions of LiCl, LiBr, LiNO₃, Ca(NO₃)₂, LiNO₃+ KNO₃, LiNO₃+ CsNO₃, and Ca (NO₃)₂+ CsNO₃ at 100 to 150 °C / H. Braunstein, J. Braunstein // J. Chem. Thermodyn. 1971 . –Vol. 3 . –№ 4 . –P. 419-431
156. Platford, R. F. Thermodynamics of mixed salt solutions: excess Gibbs energies of mixing for the six ternary systems formed from aqueous MgCl₂, Mg(NO₃)₂, CaCl₂ and Ca(NO₃)₂ at 25° C / R. F. Platford // J. Chem. Thermodyn. –1971. –Vol. 3. –№ 3. –P. 319-324
157. El Guendouzi, M. Water Activities and Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Nitrates at 25°C by the Hygrometric Method / M. El Guendouzi, M. Marouani // J. Solution Chem . –2003 . –Vol. 32 . –P. 535–546
158. Lange, E. Verdünnungswärmen einiger 2-1-wertiger bzw. 1-2-wertiger Salze in grosser Verdünnung bei 25° C. II. Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Li₂SO₄, Na₂SO₄,

- K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , einschliesslich einiger neuerer Messungen am $MgSO_4$ und $CaSO_4$ / E. Lange, H. Streeck // Z. Phys. Chem. –1931. –Vol. 157. –№ 1. –P. 1-31
159. Scott, A. F. The Apparent Volumes and Apparent Compressibilities of Solutes in Solution. III. Unsaturated and Supersaturated Solutions of Calcium Nitrate / A. F. Scott, G. L. Bridger // J. Phys. Chem. –1936. –Vol. 40. –№ 4. –P. 461-470
160. Braunstein, J. Densities and partial molar volumes in some aqueous nitrate melts. Lithium nitrate-potassium nitrate-water at 119. degree.. Potassium nitrate-calcium nitrate tetrahydrate at 100. degree / J. Braunstein, L. Orr, W. MacDonald // J. Chem. Eng. Data. –1967. –Vol. 3. – № 12. –P. 415-417
161. Ambrus, J. H. The temperature dependence of viscosity and conductivity of concentrated aqueous calcium nitrate solutions / J. H. Ambrus, C. T. Moynihan, P. B. Macedo // J. Electrochem. Soc. –1972. –Vol. 119. – № 2. –P. 192-198
162. Jain, S. K. Density and partial equivalent volumes of hydrated melts. Tetrahydrates of calcium nitrate, cadmium nitrate, and their mixtures with lithium, sodium, and potassium nitrate /S. K. Jain // J. Chem. Eng. Data. –1973. –Vol. 18. –№ 4. –P. 397-399
163. IUPAC Solubility Data Series, Volume 47. Alkali metal and ammonium chlorides in water and heavy water (binary systems) / ed. R. Cohen-Adad, J. W Lorimer. –New York: Pergamon Press, 2013. – 564 p.
164. Clarke, E. C. W. Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 °C/ E. C. W. Clarke, D. N. Glew // J. Phys. Chem. Ref. Data. –1985. –Vol. 14. –№ 2. –P. 489-610
165. Bouchacourt, M. Sodium (+) Ion, Zinc 2+ Ion, Sulfate (2-), chloride (-) Ion, Water Quaternary Reciprocal System: I. Limit Ternary Systems / M. Bouchacourt, M. T. Saugie, R. Cohen-Adad // Bull. Soc. Chim. Fr. –1977. –P. 842-846
166. Мощинский, А. С. Система $2NaCl+ZnSO_4 = Na_2SO_4+ZnCl_2+H_2O$ при 75 °C / А. С. Мощинский, В. Г. Шевчук // ЖНХ. –1970. –Т. 15. –С. 1109-1112
167. Brehler, B. Die Kristallstruktur des $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ /B. Brehler // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1960. –Vol. 114. –P. 66-84
168. Stokes, R. H. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVI—complex ion formation in zinc halide solutions. /R.H. Stokes // Trans. Faraday Soc. – 1948. –Vol. 44. –P. 137-141.
169. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование/ Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. –360 с.
170. Бабко, А. К. Количественный анализ. / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: "Высшая школа", 1962. – 508 с.
171. Brown, M. E. Determination of purity by differential scanning calorimetry (DSC) /M.E. Brown // J. Chem. Educ. –1979. –Vol. 56. –№ 5. –P. 310
172. Marti, E. E. Purity determination by differential scanning calorimetry /E.E. Marti// Thermochim. Acta. –1972. –Vol. 5. –№ 2. –P. 173-220
173. Ding, M. Phase diagram of ECeDMS binary system and enthalpic determination of its eutectic composition / M. Ding, K. Xu, T. Jow / J. Therm. Anal. Calorim. –2000. –Vol. 63. – P. 177–186
174. Kosova, D. A. A Water–Urea–Ammonium Sulfamate system: Experimental investigation and thermodynamic modelling / D. A. Kosova , A. L.Voskov, N. A. Kovalenko, I. A. Uspenskaya / Fluid Ph. Equilibria. –2016. –Vol. 425. –P. 312-323

175. The NIST Chemistry WebBook / [Электронный ресурс]. –Режим доступа: URL <http://webbook.nist.gov/> (дата обращения: 12.10.2018)
176. Chirico, R. Improvement of Quality in Publication of Experimental Thermophysical Property Data: Challenges, Assessment Tools, Global Implementation, and Online Support / R.Chirico, M. Frenkel, J. Magee et al. // J. Chem. Eng. Data. –2013. –Vol. 58. –P. 2699–2716
177. Sheldrick, G.M. SADABS, A Software for Empirical Absorption Correction / Sheldrick G. . –Göttingen: University of Göttingen, 2014.
178. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. C. –2015. –Vol. 71. –P. 3-8
179. Charbonnier, F. Structure cristalline du methanesulfonate de calcium, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ / F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur // Acta Crystallogr. B. –1977. –Vol. 33. –P. 1478-1481

8. Приложение

Таблица 8.1. Плотности ([79] основного Списка литературы), кинематическая и динамическая вязкости ([84] основного Списка литературы) водных растворов хлорида цинка

c, М	ρ , г/см ³	η , Па·с	η / η_0
0	0.997 07	8.904	1
0.09919	1.009 30	9.278	1.04200
0.19564	1.021 00	9.621	1.08053
0.39426	1.044 24	10.278	1.1543
0.5836	1.065 36	10.865	1.2202
0.7715	1.085 51	11.41	1.2817
1.1907	1.128 52	12.61	1.4158
1.8493	1.193 26	14.43	1.6202
2.6825	1.273 06	17.13	1.9236
3.4415	1.344 67	20.35	2.2858
4.1515	1.411 05	24.23	2.7209
4.8177	1.472 94	29.07	3.2650
5.5674	1.542 15	36.58	4.1077
6.0386	1.585 57	43.00	4.8294

Таблица 8.2. Структурные характеристики гидратов хлорида цинка

n	Группа	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	Z	Ссылка*
4/3	Pbca	6.29(3)	12.82(7)	15.94(8)	90	90	90	12	[87]
2.5	P2 ₁ /n	7.2909(5)	9.7971(5)	15.0912(10)	90	103.375(5)	90	4	[88]
3	P $\bar{1}$	6.4339(5)	6.5202(5)	14.2769(11)	90.910(6)	99.146(6)	95.574(6)	2	[88]
	P $\bar{1}$	6.413(3)	6.506(3)	14.211(6)	90.946(3)	99.278(7)	95.741(7)	2	[89]
4.5	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6.9795(3)	12.5421(6)	18.1849(11)	90	90	90	4	[88]

*Из основного списка литературы

Таблица 8.3. Структурные характеристики гидратов нитрата цинка

N	Группа	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	Z	Ссылка*
1	Pbca	9.722	5.865	17.799	90	90	90	8	[105]
2	P2 ₁ /c	5.754	5.978	8.557	90	91.03	90	2	[106]
	P2 ₁ /c	5.754	5.978	8.557	90	91.03	90	2	[107]
4	P2 ₁ /n	5.321	27.36	5.73	90	113.4	90	4	[108]
6	P nma	12.34	12.85	6.29	90	90	90	4	[109]

*Из основного списка литературы

Таблица 8.4. Структурные характеристики гидратов нитрата кальция

N	Группа	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Z	Ссылка*
2(α)	Ccca	11.827	16.538	12.622	90	90	90	16	[135]
2(β)	C2/c	7.79	6.88	12.22	90	90.0	90	4	[136]
3	P2 ₁ /n	12.25	20.359	13.517	90	114.89	90	16	[137]
4(α)	P2 ₁ /c	6.268	9.116	14.83	90	106.5	90	4	[138]
	P2 ₁ /c	6.2786	9.1551	14.8999	90	106.22	90	4	[139]
	P2 ₁ /n	6.277(7)	9.157(9)	14.484(10)	90	98.6	90	4	[140]

*Из основного списка литературы

Таблица 8.5. Параметры ИСП ОЭС

Условия для всех регистрируемых полос поглощения	
Мощность радиочистотного усилителя (кВт)	0.7
Скорость потока плазмы (л/мин)	12
Скорость потока по направлению оси (л/мин)	1.0
Скорость потока распылителя (л/мин)	0.70
Время считывания одного измерения (с)рад	5
Задержка стабилизации плазмы	15
Количество повторных измерений	3
Задержка забора пробы (с)	25
Скорость насоса (об/мин)	12
Линии испускания (нм) Na	588.995; 589.592

Таблица 8.6. Плотность атмосферного воздуха в зависимости от P, T (Измеритель плотности жидкостей вибрационный «ВИП-2МР». Руководство по эксплуатации ТКЛШ 2.843.001 РЭ)

T, °C	Давление P, кПа							
	89.99	91.99	93.99	95.99	97.99	99.99	101.33	104.99
	Плотность, г/см ³							
15	0.001088	0.001113	0.001137	0.001161	0.001185	0.001210	0.001226	0.001270
25	0.001052	0.001075	0.001099	0.001122	0.001145	0.001169	0.001184	0.001227
35	0.001018	0.001040	0.001063	0.001086	0.001108	0.001131	0.001146	0.001187
50	0.000956	0.000977	0.000998	0.001019	0.001041	0.001062	0.001076	0.001115

Таблица 8.7. Плотность дистиллированной воды в зависимости от T при внешнем давлении 101.325 кПа (Измеритель плотности жидкостей вибрационный «ВИП-2МР». Руководство по эксплуатации ТКЛШ 2.843.001 РЭ)

T^* , °C	ΔT^* , °C									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	Плотность, г/см ³									
15.0	0.9990 99	0.9990 84	0.9990 69	0.9990 53	0.9990 38	0.9990 22	0.9990 06	0.9989 91	0.9989 75	0.9989 59
25.0	0.9970 43	0.9970 18	0.9969 92	0.9969 66	0.9969 40	0.9969 14	0.9968 88	0.9968 61	0.9968 35	0.9968 09
35.0	0.9940 29	0.9939 94	0.9939 60	0.9939 25	0.9938 91	0.9938 56	0.9938 21	0.9937 86	0.9937 51	0.9937 16
50.0	0.9880 30	0.9879 85	0.9879 40	0.9878 49	0.9878 49	0.9878 04	0.9877 58	0.9877 12	0.9876 67	0.9876 21

* Требуемая температура находится в виде $(T + \Delta T)$